N° D'ORDRE :
358

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR RENÉE CORDEY-DALBERT

1re THÈSE. — ÉTUDE DIÉLECTRIQUE D'ALCOOLS EN C_8 ET DE CAOUTCHOUCS CHARGÉS DE NOIR DE CARBONE.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 janvier 1952 devant la Commission d'examen.

MM. E. BAUER, *Président.*
P. GRIVET, R. LUCAS, *Examinateurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE
55, Quai des Grands-Augustins, 55

1953

N° D'ORDRE :
358

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR RENÉE **CORDEY-DALBERT**

1re THÈSE. — ÉTUDE DIÉLECTRIQUE D'ALCOOLS EN C_8 ET DE CAOUTCHOUCS CHARGÉS DE NOIR DE CARBONE.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 janvier 1952 devant la Commission d'examen.

MM. E. BAUER, *Président.*
P. GRIVET, R. LUCAS, *Examinateurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE
55, Quai des Grands-Augustins, 55

1953

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
A. DENJOY	T	Théorie des fonctions.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
ROBERT LÉVY	T	Physiologie comparée.
Mme RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
JOB	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
COMBES	T	Physiologie végétale.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.
PERÈS	T	Mécanique des fluides et applications.
LAUGIER	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT	T	Technique aéronautique.
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT	T	Théories chimiques.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
JACQUES BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
AUBEL	T	Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL	T	Botanique.
CABANNES	T	Recherches physiques.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Géologie.
ROCARD	T	Physique.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. Supérieure).
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Mécanique générale.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (P. C. B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique.
CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
BAUER	T	Chimie-Physique.
RIVIÈRE		Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P. C. B.).
LUCAS	T	Physique.
A. THOMAS	T	Évolution des êtres organisés.
ARNULF		Optique appliquée.
MAX MORAND		Physique.
SOLEILLET		Physique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.
JANET	T	Mathématiques générales.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Biologie animale (P. C. B.).
EICHHORN		Biologie végétale (P. C. B.).
DE CUGNAC		Biologie végétale (P. C. B.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie-Physique.
THELLIER		Physique du Globe.
AUDUBERT		Électrochimie.
L'HÉRITIER		Génétique.
GRIVET	T	Radioélectricité.
PONCIN		Mécanique des fluides.
THIRY	T	Mécanique appliquée.
DUBREIL		Mathématiques générales.
QUELET		Chimie (P. C. B.).
CAGNIARD		Géophysique appliquée.
CHAMPETIER		Chimie appliquée.
CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT		Physique (P. C. B.).
WIEMANN		Chimie (P. C. B.).
LICHNEROWICZ		Mathématiques générales.
JACQUINOT	T	Physique (P. C. B.).
VASSY		Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES		Théories physiques.
M. PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL		Chimie (P. C. B.).
HOCART		Minéralogie.
MACHEBOEUF		Microbiologie.
J.-P. MATHIEU		Physique (P. C. B.).
COUTEAUX		Biologie animale (P. C. B.).
MAY		Biologie animale (P. C. B.).

Secrétaire..... CH. MONIER.

RIJKSUNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

INTRODUCTION

Nous nous sommes proposé la détermination, pour chaque corps étudié, des grandeurs caractéristiques de la dispersion diélectrique : constante statique, constante aux fréquences élevées, longueur d'onde critique, distribution des temps de relaxation, énergie, énergie libre et entropie d'activation.

Pour parvenir à ces déterminations, il était nécessaire d'effectuer des mesures dans un domaine étendu de températures et de fréquences. L'appareillage réalisé a permis d'opérer dans une bande de fréquences allant de 80 c/s à 40 Mc/s, la température pouvant varier de manière continue de — 50 à + 50° C. On pouvait, en outre, faire une mesure à la température de l'azote liquide.

Nous allons d'abord étudier les conditions d'utilisation des circuits électriques, puis nous exposerons les résultats obtenus. Notre étude a concerné deux types de corps très différents : alcools et caoutchoucs.

Nous avons étudié aux états liquide et solide deux alcools, l'un primaire, l'autre secondaire, à même nombre de carbones : l'octanol 1 et l'octanol 2. Nous avons particulièrement recherché les modifications survenant à la fusion.

D'autre part, nous avons étudié des caoutchoucs polaires et non polaires, chargés de différents noirs de carbone à des concentrations variables. Il s'agissait de déterminer les variations des propriétés diélectriques produites, pour un échantillon, par la présence de la charge, et de les relier si possible aux variations de propriétés mécaniques.

Nous exposerons d'abord les résultats obtenus sur les alcools, puis ceux sur les caoutchoucs. Les phénomènes assez simples observés sur les alcools nous permettront de donner, sur un exemple plus facile, l'interprétation des courbes de mesure, avant de passer au cas très complexe des caoutchoucs.

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris, sous la haute direction de M. le Professeur Edmond Bauer, et avec l'aide et les conseils de M. Michel Magat, Maître de Recherches au C. N. R. S. Je les prie de trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550412_0021

Utilisation des circuits classiques pour la mesure des constantes et des pertes diélectriques à des fréquences comprises entre 80 hertz et 40 mégahertz

Mme Renée Dalbert *a recherché les meilleures conditions d'utilisation de montages connus pour la mesure des propriétés diélectriques des substances. Après avoir analysé les différents dispositifs de mesure, tous basés sur une méthode d'équilibre, l'auteur a cherché à évaluer la précision obtenue et les limites dans lesquelles les approximations sont valables, en particulier celles provenant des éléments parasites dont on a pu constater la présence.**

I. Introduction. — Lorsqu'un corps, placé dans un condensateur, est soumis à une tension sinusoïdale de fréquence telle qu'il y ait « dispersion diélectrique », on constate que le déphasage φ entre le courant et la tension aux bornes du condensateur est inférieur à 90°. Il y a donc perte dans le corps d'une certaine puissance réelle. On traduit ce fait en donnant alors à la constante diélectrique ε du corps étudié une forme complexe

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''.$$

Le premier terme ε' correspond à un condensateur sans pertes, le deuxième ε'' en quadrature correspond à une résistance fictive. On peut représenter conventionnellement un condensateur ayant pour diélectrique un corps dispersif par l'ensemble d'un condensateur et d'une résistance. Deux montages sont possibles ; on peut placer le condensateur et la résistance en série ou en parallèle :

Dans le montage de la figure 1 le condensateur de capacité C_1 et la résistance R_1 sont soumis à la même tension et parcourus par des courants différents et en quadrature. Dans le montage de la figure 2 le condensateur de capacité C_2 et la résistance R_2 sont traversés par le même courant, mais ont à leurs bornes des tensions différentes et en quadrature.

Un calcul rapide d'impédance montre que si C_0 est la capacité à vide du condensateur qui contiendra le corps étudié, nous avons pour les valeurs de C_1, R_1, C_2, R_2

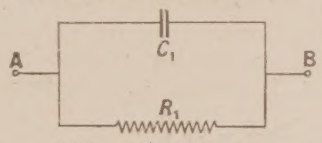

Fig. 1. — Schéma d'un circuit en parallèle équivalant à un condensateur présentant des pertes.

$$\begin{cases} C_1 = \varepsilon' C_0 \\ \dfrac{1}{R_1} = \omega\varepsilon'' C_0 \end{cases} \qquad \begin{cases} C_2 = \dfrac{C_0(\varepsilon''^2 + \varepsilon'^2)}{\varepsilon'} \\ \dfrac{1}{R_2} = \dfrac{\omega C_0(\varepsilon''^2 + \varepsilon'^2)}{\varepsilon''}. \end{cases}$$

Les deux schémas donnent naturellement la même valeur pour le déphasage φ ou pour son complément

$$\delta = \frac{\pi}{2} - \varphi,$$

d'où

$$D = \operatorname{tg}\delta = \frac{1}{R_1\omega C_1} = \omega R_2 C_2 = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}.$$

(*) Cet article constitue le résumé d'une partie d'une thèse soutenue à la Faculté des Sciences de Paris le 26 janvier 1952

Nous voyons que le montage de la figure 1 est relié de manière beaucoup plus simple que le montage de la figure 2 aux grandeurs ε' et ε'' ; d'autre part, il présente l'avantage de pouvoir très aisément tenir compte d'une conductivité en courant continu R_σ de l'échantillon, celle-ci étant toujours équivalente à une résistance en dérivation entre les bornes A et B. Pour ces raisons, nous adopterons toujours dans le présent travail, pour le condensateur inconnu, la représentation de la figure 1.

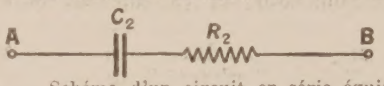

Fig. 2. — Schéma d'un circuit en série équivalant à un condensateur présentant des pertes.

Du point de vue des mesures, le problème se pose donc de la manière suivante : déterminer une capacité et une résistance en parallèle soumises à des fréquences variables.

II. Ensembles de dispositifs de mesure. — Trois ensembles ont été constitués, tous basés sur une méthode d'équilibre de circuit. Ils comportent tous les mêmes éléments, à savoir : *a)* un générateur G, suivi ou non d'un amplificateur A ; *b)* un circuit de mesure CM ; *c)* un détecteur D.

Nous allons donner les caractéristiques de chaque ensemble en désignant chacun d'eux par le nom de son circuit de mesure.

A. Ensemble du pont de Schering. — Cet ensemble permet des mesures de 80 Hz à 12 kHz. Il est constitué :

1° D'un générateur à basse fréquence « électro-acoustique », du type hétérodyne, possédant deux gammes de fréquences : 0 à 10 kHz et 0 à 100 kHz ;

2° D'un amplificateur à basse impédance de sortie (quelques centaines d'ohms) pouvant donner jusqu'à 40 V à partir de la tension de 3 V du générateur ;

3° d'un transformateur de liaison de rapport 1/1 destiné à séparer le circuit de mesure du générateur, afin d'éviter les perturbations que pourrait provoquer ce dernier ;

4° d'un pont de Schering, pont à résistances et à capacités du type pont de Wheatstone, qui sera étudié plus loin en détail ;

5° d'un amplificateur sélectif servant de détecteur et accordé sur les fréquences fixes suivantes (en hertz) : 80, 125, 200, 320, 500, 800, 1 250, 2 000, 3 200, 5 000, 7 800, 12 000.

Cet amplificateur sélectif, conçu et réalisé au Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris, par Surduts et Denis, est composé essentiellement de deux étages amplificateurs montés chacun en contre-réaction avec des circuits en double T.

Toutes les fréquences harmoniques sont ainsi affaiblies, sauf la fréquence fondamentale, fréquence d'accord du circuit à double T pour laquelle la contre-réaction n'a pas lieu.

B. **Ensemble du pont de la Société d'Études pour Liaisons téléphoniques et télégraphiques (S.E.L.T.).** — Ce pont qui peut être utilisé pour des fréquences comprises entre 12 kHz et 400 kHz, est constitué :

1° du générateur « électro-acoustique » précité, d'un générateur Philips dont la fréquence varie de 0,1 à 60 MHz en plusieurs gammes. Ce générateur est également du type hétérodyne, et sa tension de sortie maximum est 0,1 V ;

2° d'un amplificateur apériodique destiné à porter la tension d'utilisation à une valeur de 6 à 7 V ;

3° d'un pont de la S.E.L.T. (type 1 700) ; il s'agit d'un pont à résistances et à capacités du type Wheatstone, qui sera étudié plus loin en détail. Ce pont dispose à son entrée d'un transformateur abaisseur et à sa sortie d'un transformateur élévateur de tension de rapports 3/1 et 1/3. La puissance maximum admissible à l'entrée est de 300 mW.

Le rapport de transformation est actuellement défini par $m = \frac{n_1}{n_2}$;

4° d'un amplificateur, du type superhétérodyne, servant de détecteur, utilisable de manière continue de 12 à 400 kHz.

Les deux amplificateurs de cet ensemble ont été également conçus et réalisés par Surduts et Denis.

C. **Ensemble du pont Twin-T.** — Ce pont se compose :

1° D'un générateur à quartz établi au Laboratoire précité par Denis et dont la fréquence varie de manière discontinue de 0,6 MHz à 2 MHz par intervalles de 0,1 MHz, et de 2 MHz à 40 MHz par intervalles de 2 MHz.

Cet appareil est très stable en fréquence, mais son principal inconvénient est de fournir une tension de sortie très faible, inférieure à 0,1 V pour les fréquences les plus élevées ;

2° D'un pont Twin-T de la compagnie General Radio (type 821 A), sur lequel nous n'avons eu à faire que peu de modifications pour rendre son réglage plus facile et sa bande de mesure de pertes plus étendue. Ce pont est constitué par deux circuits en double T à entrée et à sortie communes. On règle les impédances pour que les courants de sortie des deux circuits soient égaux en amplitude et soient opposés en phase. On observe le courant dans un détecteur ;

3° Ce détecteur est un récepteur « Hallicrafters » (type SX 42) recevant de 0,54 MHz à 108 MHz et sur lequel on repère l'amplitude du signal de haute fréquence reçu ; on annule cette dernière en équilibrant le pont.

Il a fallu construire trois ensembles différents pour notre domaine d'étude de 80 Hz à 40 MHz, par suite des limites imposées à chacun en raison de sa constitution.

Aux fréquences supérieures à 400 kHz, il est indispensable de réaliser un appareil de mesure ayant des connexions larges et aussi courtes que possible pour diminuer les inductances parasites et réduire au minimum le nombre de paramètres entrant dans les corrections indispensables.

Le domaine d'utilisation des deux ensembles allant de 80 Hz à 400 kHz est limité surtout par les caractéristiques de leurs détecteurs ; il est difficile de descendre au-dessous d'une dizaine de kilohertz avec un superhétérodyne en raison de la largeur de sa bande passante. De même, il est difficile d'utiliser le pont de Schering à une fréquence très inférieure à 80 Hz : d'abord la réalisation de l'amplificateur sélectif est délicate pour ces fréquences, les harmoniques étant très proches les uns des autres ; de plus si l'échantillon est légèrement conducteur, la conductibilité en courant continu a un effet perturbateur d'autant plus important que la fréquence est plus basse.

En outre, tandis que la précision sur la mesure des pertes diminue quand la fréquence augmente pour le pont de Schering, la variation est inverse pour le pont de la S.E.L.T. ; il existe donc une zone de transition défavorable surtout pour la mesure de faibles pertes.

III. **Les circuits de mesure.** — Nous allons considérer successivement le pont de Schering, le pont de la S.E.L.T. et le pont Twin-T.

A. **Étude du pont de Schering.** — 1. Structure et principe. — La structure simplifiée du pont de Schering est représentée sur la figure 3. C'est un pont du type Wheatstone bien connu ; voici le principe de la mesure :

Une tension de fréquence désirée (80 Hz à 12 kHz) est appliquée sur une des diagonales du pont. Un détecteur (à amplificateur sélectif) recueille le courant qui passe dans l'autre diagonale.

On recherche l'équilibre du pont par variation des impédances des bras, c'est-à-dire l'annulation du courant passant dans le détecteur ; à ce moment les points M et N ont rigoureusement le même potentiel en amplitude et en phase.

Comme dans tout équilibre à tension alternative, deux conditions sont à réaliser. Il faut donc disposer de deux paramètres. Les capacités C_a et C_p ont été choisies.

Posons

$$D_p = \omega R_p C_p,$$
$$D_n = \omega R_n C_n,$$
$$Q_a = \omega R_a C_a,$$
$$Q_b = \omega R_b C_b ;$$

R_p et R_n représentent les résistances correspondant aux pertes des condensateurs C_p et C_n en représentation série ; D_p et D_n sont donc les facteurs de pertes de ces condensateurs.

Les équations rigoureuses d'équilibre obtenues à partir de l'égalité classique $Z_a Z_p = Z_b Z_n$ sont dans ces conditions

$$\left.\begin{aligned} C_p &= C_n \frac{R_a}{R_b} \frac{1 + Q^2_b}{1 + D_n (Q_b - Q_a) + Q_a Q_b}, \\ D_p &= \frac{D_n + Q_a - Q_b (1 - Q_a D_n)}{1 + D_n (Q_b - Q_a) + Q_a Q_b}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Dans un grand nombre de cas Q^2_b, $Q_a D_n$ et $[D_n(Q_b - Q_a) + Q_a Q_b]$ sont négligeables par rapport à l'unité.

Les équations (1) prennent alors la forme simplifiée (2)

$$\left.\begin{aligned} C_p &= C_n \frac{R_a}{R_b}, \\ D_p &= D_n + Q_a - Q_b. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

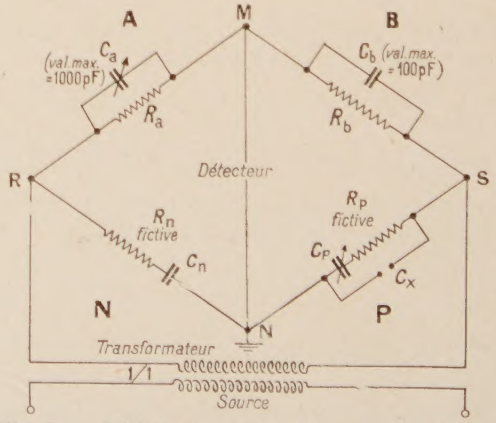

Fig. 3. — Schéma de principe du pont de Schering.

Remarquons que si $Q_b = D_n$, le système (1) donne rigoureusement (2).

Ces équations permettent la mesure absolue des capacités et des pertes du bras P. Nous verrons, dans l'étude de la précision, les limites de validité des approximations faites.

Remarquons qu'en raison de la représentation série adoptée pour les pertes des condensateurs C_p et C_n, les égalités (1) et (2) relient les capacités série. Il faudra tenir compte de ce fait dans le calcul des capacités, lorsque l'on mesurera un échantillon de substance à pertes élevées.

En raison de tous les éléments parasites du pont dont nous parlerons plus loin, il est préférable d'opérer par la méthode de substitution :

On exécute une première mesure en mettant seulement dans le bras P un condensateur variable de précision ; une seconde mesure est faite en plaçant dans le bras P, en parallèle sur le condensateur variable, le condensateur à étudier. On détermine ainsi quatre valeurs des paramètres : C_{p1}, C_{p2}, C_{a1} et C_{a2} ; on en tire alors à partir des équations absolues les valeurs de C_x et D_x

$$\left.\begin{aligned} C_x &= C_{p1} - C_{p2}, \\ D_x &= R_a \cdot \omega \cdot (\delta C_a) \cdot \frac{C_{p1}}{C_x}, \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

δC_a représente $C_{a2} - C_{a1}$.

Remarquons que C_p représente en réalité la capacité totale du bras P, c'est-à-dire l'ensemble de la capacité du condensateur variable et des capacités parasites dont nous allons dire maintenant quelques mots.

Les capacités mesurées étant extrêmement petites, quelques dizaines de picofarads, il est indispensable de fixer les potentiels et la position de tout ce qui entoure les éléments de mesure, autrement dit, de blinder ceux-ci ; ainsi les capacités parasites qui s'introduisent ont une valeur absolument constante.

Cette exigence entraîne l'emploi de câbles coaxiaux pour

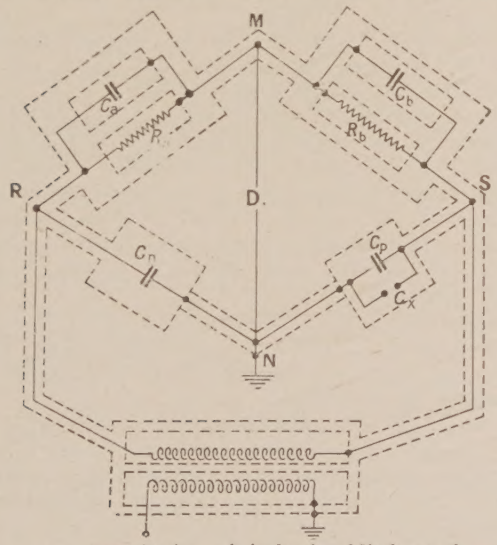

Fig. 4. — Organisation générale des blindages du pont de Schering.

toutes les liaisons et le blindage des résistances, des capacités et du transformateur de liaison.

La figure 4 représente le pont avec ses blindages ; ceux-ci sont dessinés en trait ponctué ; les points où ils sont reliés aux éléments du circuit ont été choisis de manière à éliminer le plus grand nombre possible de capacités parasites.

La figure 5, représente toutes les capacités parasites dont nous donnons la nomenclature. Chaque capacité se place dans le pont selon les potentiels de ses armatures.

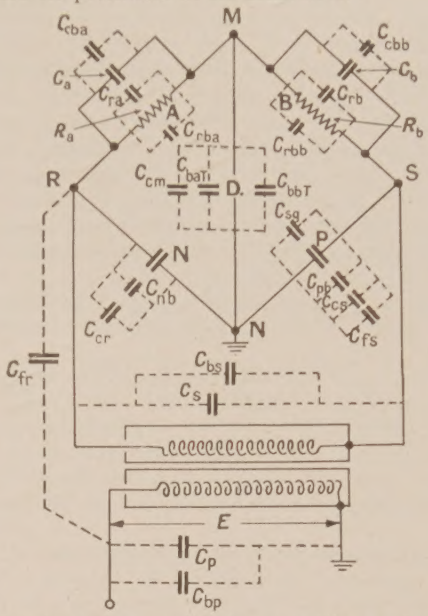

Fig. 5 — Représentation complète des capacités parasites du pont de Schering avec l'indication des indices des capacités parasites : C_{ra}, capacité répartie de la résistance R_a ; C_{rba}, capacité entre l'extrémité de la résistance et le premier blindage (R_a) ; C_{cba}, capacité entre l'extrémité du condensateur et le premier blindage (C_a) ; C_{rb}, capacité répartie de la résistance R_b ; C_{rbb}, capacité entre l'extrémité de la résistance et le premier blindage R_b ; C_{cbb}, capacité entre l'extrémité du condensateur et le premier blindage (C_b) ; C_{cm}, capacité des câbles coaxiaux du point M par rapport à la terre ; C_{baT}, capacité entre le premier blindage et la terre (bras A) ; C_{bbT}, capacité entre le premier blindage et la terre (bras B) ; C_{nb}, capacité entre l'extrémité du condensateur et le premier blindage (C_n) ; C_{pb}, capacité entre l'extrémité du condensateur et le premier blindage (C_p) ; C_{cr}, capacité des câbles coaxiaux du point R par rapport à la terre ; C_{cs} capacité des câbles coaxiaux du point S par rapport à la terre ; C_{fr} et C_{fs}, capacités des fils de sortie entre P et S (côté R et côté S) ; C_{sg}, capacité entre écran secondaire, terre et boîtier ; C_s, capacité répartie du secondaire ; C_p, capacité répartie du primaire ; C_{bs} capacité entre extrémité du secondaire et le premier blindage ; C_{bp}, capacité entre l'extrémité du primaire et le premier blindage.

Considérons plus spécialement le transformateur de liaison ; il possède un écran primaire et un écran secondaire indépendants du boîtier. Nous voyons que l'ensemble C_{fr}—C_p—C_{bp} est en parallèle sur le bras N. La capacité C_{fr} étant très faible, et C_p assez grand, la capacité de l'ensemble est sensiblement égale à C_{fr}, et les variations sur C_p ou C_{bp} n'ont donc pas de répercussions sur le pont. Aucune perturbation d'impédance du générateur ne vient donc fausser l'équilibre du pont en provoquant un changement dans le bras N.

D'autre part, la mise à la terre du pont est indépendante de celle du générateur.

Les deux capacités C_{sg} et C_{fs} se placent sur le bras de mesure P. La capacité C_{sg}, à laquelle correspond des pertes D_{sg} dans les isolements entre blindages, est de beaucoup la plus importante.

Ces considérations indiquent les conditions que doit remplir un bon transformateur de liaison, à savoir :

Capacités C_{fr} et C_{fs} très faibles ;

Capacités C_{sg} constante ;

Pertes D_{sg} faibles et constantes.

2. Précision de la mesure. — Cette étude va nous permettre

*

de déterminer, en fonction des grandeurs à mesurer, les conditions opératoires optima et les limites de précision que l'on peut obtenir. Nous allons examiner successivement les différents points suivants :

Nous ferons d'abord une étude strictement mathématique de l'équilibre du pont, en vue de rechercher les limites de validité des approximations, dans le cas d'une mesure absolue, d'abord, puis dans le cas d'une mesure par substitution ; enfin nous établirons des formules pour le cas où l'on se trouve en dehors des limites d'approximation.

Dans une deuxième partie nous étudierons les approximations inhérentes aux éléments parasites et la manière d'éliminer ou de déterminer ceux-ci.

Dans une troisième partie enfin, nous effectuerons un calcul d'erreurs et nous en déduirons les meilleures conditions opératoires.

1° *Domaine de validité des équations approchées.* — *a) Mesure absolue.* — L'égalité $Z_a.Z_p = Z_b.Z_n$ nous a amené aux deux relations (1), que l'on peut remplacer en général par les relations (2), en faisant les approximations indiquées plus haut. Nous allons chercher à nous rendre compte de l'erreur introduite par ces approximations dans une mesure courante.

Rappelons que le condensateur C_p représente la capacité totale du bras P et que le facteur de pertes D_p correspond aux pertes totales du bras P, c'est-à-dire qu'il comprend les pertes du condensateur variable, de la capacité parasite en parallèle, et éventuellement du condensateur inconnu.

Nous allons calculer C_p et D_p en choisissant des conditions numériques telles qu'elles correspondent à une perte totale D_p de 7,25 pour 100 dans le bras P. Si la capacité totale C_p vaut 1 000 pF, et la capacité de l'échantillon vaut 50 pF, conditions courantes, on pourra mesurer une perte de 1,45 pour l'échantillon considéré. Dans ce cas évidemment très défavorable, le calcul montre que les simplifications impliquées par les relations (2) introduisent une erreur de 2×10^{-4} sur C_p et D_p, ce qui est parfaitement négligeable.

Ce calcul montre également que toute l'erreur provient du dénominateur, et plus particulièrement du terme $Q_a.Q_b$. Comme le facteur Q_a est imposé, puisqu'il correspond très sensiblement à la valeur des pertes à mesurer, on a intérêt pour une mesure plus précise à diminuer Q_b le plus possible. Il faut donc donner une faible valeur à R_b, donc à R_a, car les deux résistances sont toujours égales. Il s'ensuit que, pour la mesure d'une perte donnée, les meilleures conditions seront réalisées en donnant à C_{a2} la valeur maximum.

Signalons enfin qu'une augmentation de la capacité de référence C_n élève en même temps la capacité du condensateur étalon, ce qui diminue la valeur de D_p et ramène donc la mesure à de meilleures conditions.

b) Mesure par substitution. — Rappelons que, dans la mesure par substitution, un premier équilibre est réalisé, le condensateur inconnu n'étant pas connecté, puis un second équilibre est établi, le condensateur inconnu se trouvant dans le bras P. Établissons les formules donnant C_x et D_x, la capacité C_x représentant toujours la valeur de l'inconnue en représentation parallèle :

Plaçons-nous dans le cas où l'on peut utiliser les formules (2) : soient C_{gr_1} et C_{gr_2} les deux valeurs du condensateur variable, C_{par} la capacité parasite du bras de mesure.

Dans les deux équilibres, la capacité totale C_p du bras P est inchangée : elle comprend :

dans la première mesure $C_{gr_1} + C_{par}$,

et dans la deuxième : $C_{gr_2} + C_{par} + C_x$.

On a immédiatement $C_x = C_{gr_1} - C_{gr_2}$.

Calculons les facteurs de pertes

$$D_{p_1} = D_n + Q_a - Q_b = \frac{D_{par} \cdot C_{par} + C_{gr_1} \cdot D_{gr_1}}{C_{par} + C_{gr_1}},$$

$$D_{p_2} = D_n + Q'_a - Q_b = \frac{D_{par} \cdot C_{par} + C_{gr_2} \cdot D_{gr_2} + C_x D_x}{C_{par} + C_{gr_1}}.$$

Dans D_{p_1}, le terme le plus important est dû à D_{par} ; on admet donc que

$$\frac{D_{par} \cdot C_{par} + C_{gr_1} \cdot D_{gr_1}}{C_{par} + C_{gr_1}} = \frac{D_{par} \cdot C_{par} + C_{gr_2} \cdot D_{gr_2}}{C_{par} + C_{gr_1}}.$$

On peut alors écrire

$$D_x = \frac{C_{par} + C_{gr_1}}{C_x} (D_{p_2} - D_{p_1}) = \frac{C_{par} + C_{gr1}}{C_x} (Q'_a - Q_a).$$

Examinons les approximations faites ainsi dans la mesure des pertes et des capacités.

α) Mesure des capacités. — Il est toujours correct d'écrire

$$C_x = C_{gr_1} - C_{gr_2}$$

lorsque la forme approchée des équations absolues est valable. Remarquons toutefois qu'une erreur de 2×10^{-4} sur C_{gr_2} peut donner, lorsque C_{gr_2} a la valeur courante de 1 000 pF, une erreur sur C_x de 0,2 pF, supérieure aux erreurs de lecture.

Lorsque C_{gr_2} vaut 1 000 pF, le terme correctif ne doit pas dépasser 5×10^{-5}, si l'on admet une erreur de 0,05 pF sur C_x.

β) Mesure des pertes. — Pour D_x on introduit une approximation supplémentaire : on suppose que $C_{gr1}.D_{gr_1}$ et $C_{gr2}.\ D_{gr_2}$ sont égaux. Nous ne connaissons pas la variation de D_{gr} avec C_{gr}, mais si D_{gr} est constant, le terme $C_{gr}.D_{gr}$ étant faible devant $D_{par}.C_{par}$, sa variation est négligeable et si, comme il est plus probable, D_{gr} varie en sens inverse de C_{gr}, la différence sera encore plus faible, et très nettement en dessous des erreurs de mesure.

De cette étude, il résulte que les approximations faites sur les équations absolues sont valables à 0,1 pour 100 près au moins, dans la plupart des cas.

Les approximations faites dans l'établissement des équations de substitution sont toujours parfaitement valables dans les conditions où nous opérons. Il est cependant nécessaire que le terme correctif n'excède pas 5×10^{-5}, si l'on veut que l'erreur sur C_x soit inférieure à 0,05 pF, quand la capacité totale C_p est de 1 000 pF ; ceci n'est pas réalisé si le condensateur C_x présente des pertes élevées. Nous allons étendre le calcul précédent à ce cas.

c) Calcul dans le cas de pertes élevées. — Pour les pertes d'une certaine importance, inférieures ou égales à 10 pour 100 par exemple, il devient indispensable de modifier le calcul des pertes et des capacités.

Les raisons de ces modifications sont de deux types différents :

En raison de la représentation adoptée dans le pont de Schering c'est, du point de vue capacitif, l'équilibre entre les capacités en série des bras P et N que l'on réalise. Or lorsqu'un condensateur présente de faibles pertes, le schéma équivalent donne la même valeur pour la capacité dans les représentations en série ou en parallèle, ce n'est plus le cas pour un condensateur à fortes pertes. En effet, l'équation reliant les valeurs des capacités en série C_s et en parallèle C_π pour le schéma équivalent d'un condensateur ayant un facteur de pertes D, est

$$C_\pi = \frac{C_s}{1 + D^2}.$$

Quand D atteint 10 pour 100, D^2 atteint 1 pour 100 ; l'assimilation de C_s à C_π ne peut plus se faire, si l'on veut une certaine précision.

Dans le pont de Schering, une fois le bras N fixé, on pourra réaliser l'équilibre dans le bras P avec toutes les combinaisons possibles de systèmes à pertes ou sans pertes ; on aura toujours la même valeur de capacité en série du bras P, celle du bras N.

D'autre part, la méthode de substitution utilise la formule de combinaison des pertes qui n'est valable qu'avec les capacités en parallèle.

$$D_{tot}C_{tot} = D_1C_1 + D_2C_2.$$

Or, dans l'équilibre effectué avec le condensateur à pertes élevées, la capacité totale en parallèle du bras de mesure C_{tot_π} n'est plus égale à celle du premier équilibre, seule la capacité totale en série n'est pas modifiée. Il faudra donc rectifier également le calcul des pertes.

En raison de l'importance des termes en Q_a pour les cas de pertes élevées, il devient en outre nécessaire d'introduire le terme correctif des équations absolues. Établissons maintenant les formules.

α) Calcul des capacités. — Reprenons les notations C_{gr_1} et C_{gr_2} pour les valeurs du condensateur variable de mesure dans les deux équilibres. Nous appellerons C_{par_P} la capacité parasite parallèle venant s'ajouter au condensateur variable dans le bras P. De même nous dénommerons C_{par_A} et C_{par_B} les capacités parasites en parallèle des bras A et B venant s'ajouter aux valeurs étalonnées des condensateurs C_a et C_b. Posons maintenant

$$C_I = C_{gr_1} + C_{par_P},$$

pour l'équilibre réalisé sans le condensateur inconnu

$$C_{II} = C_{gr_2} + C_{par_P},$$

pour l'équilibre réalisé avec le condensateur inconnu, et analysons les phénomènes dans ces deux équilibres.

Au premier équilibre, nous lisons C_{gr_1} qui nous donne C_I. C_I équilibre la capacité en série du bras N et se trouve être à la fois la capacité en série et la capacité en parallèle du bras P, puisque les pertes de ce bras sont négligeables.

Au deuxième équilibre, nous lisons C_{gr_2}. Soit $C_{tot\cdot s}$ la capacité globale en série du bras P ; elle n'est plus alors égale à la capacité en série du bras N, soit C_n, mais à $\frac{C_n}{1+\eta}$: le terme correctif $\frac{1}{1+\eta}$ vient du fait qu'il faut tenir compte des termes correctifs des équations absolues puisque $Q_{a_2} = \omega RC_{a_2}$ a toujours une valeur élevée lorsque le condensateur à mesurer présente des pertes élevées.

Le terme correctif a pour valeur

$$\frac{1}{1+\eta} = \frac{1 + Q^2_b}{1 + D_n(Q_b - Q_{a_2}) + Q_{a_2}Q_b}$$

(Q_a et Q_b tiennent compte des valeurs parasites C_{par_A}, C_{par_B} et il pourra toujours se ramener, étant donné les conditions expérimentales, à

$$\frac{1}{1 + Q_{a_2}\cdot Q_b}.$$

Nous aurons donc

$$C_{tot\cdot s} = C_n \times \frac{1}{1 + Q_{a_2}\cdot Q_b}.$$

D_{tot} représente le facteur de pertes totales, du bras P au deuxième équilibre. De plus, d'après le premier équilibre, $C_n = C_I$, d'où

$$C_{tot_s} = \frac{C_I}{(1 + Q_{a_2}Q_b)(1 + D^2_{tot})}. \qquad (4)$$

Nous avons maintenant besoin pour terminer ce calcul de connaître D_{tot}.

Les premier et deuxième équilibres nous donnent, pour les facteurs de pertes, les équations suivantes

$$0 = D_n + Q_{a_1} - Q_b, \qquad (5)$$

$$D_{tot} = D_n + Q_{a_2} - Q_b. \qquad (6)$$

On peut considérer comme nul le premier membre de l'équation (5), car on admet qu'au premier équilibre les pertes du bras P sont négligeables par rapport à D_{tot}.

Remarquons que l'on ne tient pas compte dans les équations (5) et (6) du terme correctif η, car l'étude faite plus haut de la validité des équations absolues a montré que cette approximation reste valable même dans le cas de pertes élevées. De (5) et (6) on tire facilement

$$D_{tot} = Q_{a_2} - Q_{a_1} = \delta Q_A.$$

On a donc

$$C_{tot\cdot\pi} = \frac{C_I}{(1 + Q_{a_2}Q_b)(1 + \delta Q^2_A)}.$$

Nous posons $(1 + Q_{a_2}.Q_b)(1 + \delta Q_a^2) = \Delta.$ (7)

Or, la capacité en parallèle du condensateur inconnu a pour valeur

$$C_{x_\pi} = C_{tot\cdot\pi} - (C_{gr_2} + C_{par_P}).$$

D'où

$$C_{x\cdot} = \frac{C_I}{\Delta} - C_{II}.$$

β) Calcul des pertes. — La perte totale D_{tot} du bras P est δQ_a ; la formule habituelle pour D_x est applicable en prenant pour C_{P_1} la valeur de la capacité en parallèle C_{tot_π}.

D'où

$$D_x = \delta Q_a \frac{C_{tot\cdot\cdot}}{C_{x\cdot}}.$$

$$D_x = \delta Q_a \frac{\frac{C_I}{\Delta}}{\frac{C_I}{\Delta} - C_{II}}. \qquad (9)$$

γ) Calcul de ε' et ε'' pour un échantillon. — La capacité C_{x_π} déterminée est la capacité totale de la cellule de mesure. Soient C_u et $C_{rés}$ les capacités utile et résiduelle de la cellule. On a par définition

$$C_{x_\pi} = \varepsilon' C_u + C_{rés}. \qquad (10)$$

D'où

$$\varepsilon' = \frac{C_{x_\pi} - C_{rés}}{C_u},$$

d'où

$$\varepsilon' = \frac{C_I/\Delta - (C_{II} + C_{rés})}{C_u}. \qquad (11)$$

La perte D_x est à rapporter à la capacité due à l'échantillon $\varepsilon' C_u$. D'où

$$D_x = \delta Q_a \frac{C_I/\Delta}{\frac{C_I}{\Delta} - (C_{II} + C_{rés})}. \qquad (12)$$

Or $\varepsilon'' = \varepsilon' D_x$. D'où

$$\varepsilon'' = \delta Q_a \frac{C_I}{\Delta \cdot C_u}. \qquad (13)$$

Nous donnerons encore la valeur de $\frac{1}{R}$, conductance équivalente de l'échantillon.

$$\frac{1}{R} = D_x\omega(C_{x_\pi} - C_{rés})$$

$$\frac{1}{R} = \omega \cdot \delta Q_a \cdot \frac{C_I}{\Delta}. \qquad (14)$$

Remarques. — Le calcul précédent montre qu'il est néces-

saire de connaître es capacités parasites des bras P, A, et B. Il est assez difficile de déterminer exactement ces quantités qui, du reste, peuvent varier avec l'humidité, etc., mais ceci est de peu d'importance car elles ne figurent que dans les termes correctifs. Signalons à ce propos qu'il est indispensable de maintenir constamment un desséchant énergique dans les condensateurs pour éviter l'apparition d'une conductibilité dans les isolants, ce qui fausserait toutes les mesures.

Des vérifications expérimentales de ces formules ont été faites. On a trouvé un accord satisfaisant à 5/1 000 près environ pour la détermination de la capacité, dans des cas où la valeur de Q_a atteignait 0,33.

2° *Éléments parasites.* — Les éléments parasites sont les suivants :

a) les capacités et les pertes dans les câbles et le transformateur, les pertes des condensateurs ;

b) les capacités des résistances et des blindages.

Examinons successivement ces différents éléments. Si nous considérons l'expression des pertes, nous voyons qu'il faut connaître en valeur absolue : C_{par_p}, R_a et $(C_{a_2} - C_{a_1})$. Or R_a peut être modifié par les pertes du condensateur C_a ; en outre, si cette modification est importante, le rapport R_a/R_b peut ne pas être égal à 1, comme on a cru le choisir. Les pertes du condensateur C_b modifient également la valeur de Q_b. D'autre part, les valeurs de C_{a_1} et de C_{a_2} sont entachées d'erreur en raison des capacités parasites. Or les valeurs absolues de Q_a et Q_b sont nécessaires dans le calcul des pertes élevées.

α) Capacités parasites. — Les capacités parasites à connaître sont celles des bras P, A et B.

Il est nécessaire de déterminer C_{par_p} pour faire le calcul des pertes par substitution, puisque l'on doit connaître la capacité totale du bras P. Cette détermination se fait globalement de la manière suivante : le condensateur de référence C_n ayant une valeur fixe, on fait deux équilibres avec des rapports R_a/R_b différents.

C_{par_p} a été ainsi déterminée à chaque fréquence, avec la précision suivante :

± 0,15 pF pour $f > 200$ Hz

± 0,3 pF pour $f = 200$ et 80 Hz.

La valeur moyenne est 76 pF. La part prépondérante en revient au transformateur de liaison.

Les capacités parasites C_{par_A} et C_{par_B} doivent être connues dans le cas de la mesure de pertes élevées. Elles se composent, comme nous l'avons vu, de la capacité répartie de la résistance, de la capacité entre la résistance et le premier blindage et de la capacité entre le condensateur et ce premier blindage. La capacité répartie est modifiée suivant les valeurs des résistances mais comme elle reste inférieure à 10 pF, sa variation n'a pas d'influence.

La détermination a été faite en mesurant directement la capacité totale sur le pont de la S.E.L.T. On a trouvé 34 pF pour l'ensemble ; cette valeur peut varier, en particulier avec l'humidité, mais comme elle joue seulement comme terme correctif, sa variation est négligeable.

β) Influence des pertes des condensateurs. — Ces pertes se manifestent en parallèle sur les résistances et varient avec la position du condensateur, mais elles jouent un rôle négligeable. En effet, les résistances équivalentes en parallèle augmentent quand la fréquence diminue ; or à 10 kHz, et pour les valeurs maxima des capacités C_b et C_a, elles valent respectivement 700 MΩ et 500 MΩ. Les résistances utilisées à 10 kHz sont de l'ordre de 1 000 à 10 000 Ω. Il n'y a donc pas lieu de tenir compte des pertes.

γ) Variation des résistances avec la fréquence. — Les résistances varient avec la fréquence en raison de l'existence d'une capacité et d'une inductance parasites. L'examen des caractéristiques des boîtes A.O.I.P. utilisées ici, montre que cette variation peut toujours être négligée.

3° *Précision des lectures. Calcul d'erreurs.* — Nous étudierons ici seulement les erreurs dues à la mesure et nous ne ferons pas état des erreurs introduites par la cellule de mesure et l'échantillon. Nous distinguerons une erreur de lecture, une erreur d'étalonnage, et une erreur due à la plus ou moins grande acuité de l'équilibre.

Les grandeurs variables sont C_{gr} et C_a. Pour C_{gr}, on possède un tableau de correction au centième de picofarad ; on admettra donc que l'erreur d'étalonnage est nulle. Pour C_a l'étalonnage a été fait au laboratoire, en tenant compte du jeu mécanique, du reste assez grand ; on peut admettre que l'erreur d'étalonnage est de 0,1 pF sur la différence de deux positions, sauf probablement pour les fortes capacités où la variation est beaucoup plus rapide et où cette erreur serait de 0,2 pF.

L'équilibre est en général très aigu. Cette acuité est un peu moins grande pour les fréquences inférieures à 500 Hz, mais on peut faire encore une très bonne mesure en alimentant le pont par une tension plus élevée.

En tenant compte de toutes les causes d'erreur, on peut estimer que l'erreur absolue δC_x sur C_x est :

$$\delta C_x = \pm 0{,}1 \text{ pF} \quad \text{pour} \quad f > 500 \text{ Hz},$$
$$\delta C_x = \pm 0{,}2 \text{ pF} \quad \text{pour} \quad f < 500 \text{ Hz}.$$

Pour les pertes D_x, la part prépondérante d'erreur revient au terme $\delta C_a = C_{a_2} - C_{a_1}$.

L'examen du tableau d'étalonnage montre que pour que $\frac{d\delta C_a}{\delta C_a}$ soit inférieur à 1 pour 100, il faut que δC_a soit supérieur à 35 pF. L'erreur diminue toujours quand C_a augmente.

On retrouve ici l'intérêt de choisir une valeur élevée pour la capacité C_a.

La précision de la mesure des pertes diminue quand la fréquence augmente car, pour une valeur donnée de D_x, δC_a diminue quand f augmente.

Donc, quand f augmente, on a intérêt à diminuer R_a et $C_{p\,(tot)}$ à condition que D_p ne devienne pas trop grand.

Dans ces conditions, cette méthode permet de mesurer les pertes à la précision d'environ 1,5 à 2 pour 100.

Pour des pertes indépendantes de la fréquence, la plus mauvaise mesure est celle faite à la fréquence maximum.

3. Étude de la sensibilité. — 1° *Influence de la tension d'alimentation.* — La sensibilité est directement proportionnelle à la tension d'alimentation.

On a donc tout intérêt à choisir la tension maximum admise par les éléments utilisés. Ces éléments sont variables ; plaçons-nous dans les conditions les plus défavorables pour l'utilisation d'une tension élevée, c'est-à-dire quand les résistances R_a, R_b sont minima et la fréquence maximum.

Nous supposons le détecteur d'impédance infinie, ce qui est strictement exact à l'équilibre ; les tensions appliquées étant toujours certainement faibles, nous ne sommes pas limités par les condensateurs. La seule limite visible est celle qui concerne les résistances AOIP qui, pour les plots de 1 000 Ω ne peuvent admettre un courant supérieur à 0,025 A.

Le calcul montre que la tension maximum à appliquer au pont de Schering est de 45 V, celle du générateur n'est que 3 V. On a donc pu améliorer beaucoup la sensibilité du pont, notamment en très basse fréquence, en introduisant un amplificateur.

2° *Influence de la fréquence.* — Dans les bras des capacités P et N, la sensibilité est un peu moins bonne en basse fré-

quence, par suite des pertes. En effet, si ces bras étaient absolument exempts de pertes, la sensibilité ne devrait pas varier avec la fréquence, la variation relative d'impédance pour une même variation de capacité étant constante. Dans de bonnes conditions, on décèle une variation de 0,02 pF quand chaque condensateur C_p et C_n vaut 1 000 pF, soit une variation relative de 4×10^{-5}.

Dans les bras des pertes A et B, le terme variable étant le condensateur C_a de réactance $1/\omega C_a$, on voit que la variation relative d'impédance pour une même variation de capacité dépend de la fréquence. Il est en particulier toujours nécessaire d'utiliser des résistances R_a et R_b supérieures à 10 000 Ω quand la fréquence est inférieure à 200 Hz, pour avoir une acuité suffisante de l'équilibre.

B. Étude du pont de la Société d'Études pour Liaisons téléphoniques et télégraphiques (S.E.L.T.) (12 kilohertz-400 kilohertz). — Le pont de la S.E.L.T. présente de grandes analogies avec le pont de Schering, mais il est beaucoup moins complexe ; nous ne signalerons ici que les problèmes nouveaux suscités par ce pont.

1. Structure et principe. — Le pont de la S.E.L.T. représenté sur la figure 6 est un pont du type pont de Wheatstone.

La tête de pont est composée de deux résistances égales R_a et R_b de 100 Ω. La fabrication de cette tête de pont est particulièrement soignée, du point de vue de l'égalité des impédances parasites en parallèle sur les résistances. Cette précaution est indispensable pour que le rapport des bras soit effectivement égal à l'unité.

Il suffit donc de réaliser l'égalité des impédances dans les bras S et R pour équilibrer le pont.

Les équations d'équilibre sont immédiates

$$\left.\begin{aligned} C_s &= C_{gr}, \\ R_s &= R_{gr}. \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Il est entendu que ces quatre quantités correspondent aux valeurs globales (connues et parasites) pour chacun des bras.

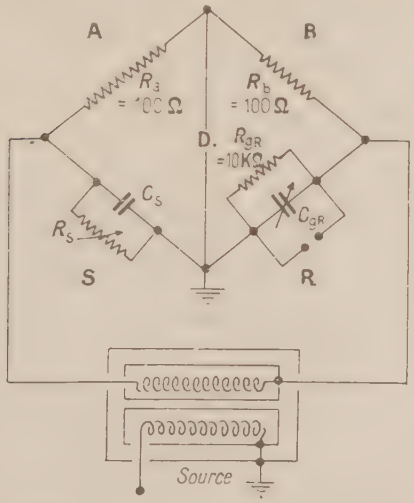

Fig. 6. — Schéma de principe du pont de la Société d'Etudes pour Liaisons téléphoniques et télégraphiques (S.E.L.T.).

2. Méthode de mesure. — On utilise ici encore une méthode de substitution. On réalise deux équilibres : l'un avec, et l'autre sans condensateur inconnu. Celui-ci est connecté dans le bras R en parallèle avec le condensateur de la General Radio. L'équilibre est réalisé par la variation de C_{gr} et R_s.

Soient :

C_{gr_1} et R_{s_1} les quantités correspondant à la première mesure ;

C_{gr_2} et R_{s_2} celles correspondant à la deuxième mesure.

On a

$$\left.\begin{aligned} C_x &= C_{gr_1} - C_{gr_2}, \\ \frac{1}{R_x} &= \frac{1}{R_{s_2}} - \frac{1}{R_{s_1}}, \\ D_x &= \frac{1}{R_x} \times \frac{1}{\omega C_x}. \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

3. Précision. — Tout ce qui a été dit sur le pont de Schering au sujet des éléments parasites est valable ici, mais le problème est moins complexe en raison de l'existence d'une tête de pont fixe.

L'élément nouveau est introduit par l'utilisation de résistances variables. Ceci entraîne un certain nombre de complications en raison des éléments parasites de toute résistance : capacité et inductance. Une résistance peut être représentée par le schéma de la figure 7.

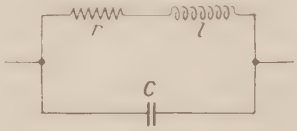

Fig. 7. — Schéma équivalent d'une résistance r.

A la résistance elle-même vient s'ajouter une inductance l et, en parallèle sur l'ensemble, une capacité C. Dans le cas de résistances à plots comme celles du pont de la S.E.L.T., on devrait considérer autant de schémas que de plots, ce qui serait inextricable. Aussi considère-t-on par boîte une inductance globale l proportionnelle au nombre de plots et une capacité unique C d'autant plus élevée en général que le nombre de plots est plus faible. Sur le pont, seul est décelable l'ensemble des inductances et des capacités de toutes les boîtes de résistances.

En outre, les résistances S.E.L.T. sont données avec un tableau d'étalonnage indiquant les corrections résiduelles des boîtes et la correction de chaque plot. Si l'on tient compte de tous les effets parasites, la valeur vraie, à une fréquence donnée, sera exprimée de la manière suivante :

R (vraie) $= R$ (lue) $+ \Delta R_1$ (résiduelle) $+ \Delta R_2$ (correction d'étalonnage) $+ \Delta R_3$ (effet d'inductance) $+ \Delta R_4$ (effet pelliculaire).

La correction ΔR (capacité) a été à dessein supprimée ci-dessus, car la variation de capacité est englobée dans la capacité C_s et vient perturber l'équilibre des capacités, ce dont il nous faudra parfois tenir compte, comme nous allons le voir.

1° *Mesure de* $\frac{1}{R}$. — L'examen des caractéristiques des boîtes de résistances montre que les corrections ΔR_1 et ΔR_4 sont toujours négligeables, la correction ΔR_2 n'est à appliquer que pour la mesure de très petites pertes, quant à la correction ΔR_3, sa valeur est assez difficile à déterminer. Aussi avons-nous fait une étude expérimentale directe de la précision du pont en fonction de la fréquence.

Cette étude montre que l'on peut mesurer une résistance de 10 000 Ω avec une erreur inférieure à 0,5 pour 100 jusqu'à 300 kHz, la résistance de référence étant 10 000 Ω.

2° *Mesure de C.* — Entre les deux équilibres d'une même mesure par la méthode de substitution la résistance R_s varie, ses capacités en parallèle varient donc également. D'une

manière générale, la capacité en parallèle sur une boîte de résistances est d'autant plus grande que la résistance est plus petite.

D'autre part, une étude faite au laboratoire a montré l'influence de la valeur globale de la résistance utilisée : quand on ajoute ou quand on retranche une même décade, la variation de capacité produite est d'autant plus grande que la résistance totale est plus petite.

On a trouvé par exemple, lorsqu'on a supprimé la boîte des dizaines, que la capacité augmente de 0,07 pF pour 10 000 Ω de résistance totale et de 2,5 pF pour 1 000 Ω.

Comme conclusion pratique, il est nécessaire, de ce point de vue, d'opérer avec la plus grande résistance possible ; d'autre part, il faut, autant que possible, ne supprimer aucune boîte entre les deux équilibres d'une même mesure. Seules, les boîtes des unités et des dizaines ont peu d'influence pour 10 000 Ω de résistance totale.

En opérant comme il vient d'être dit, on réduit au minimum les variations de capacité ; il reste seulement celles provenant des changements de plots dans une même décade.

Cette variation de capacité des boîtes de résistances peut devenir extrêmement gênante quand il s'agit de mesurer des échantillons ayant de très fortes pertes. Dans ce cas, si R_{s_1} a pour valeur 10 000 Ω, R_{s_2} peut devenir inférieur à 1 000 Ω et la variation de capacité peut atteindre quelques dizaines de picofarads ce qui fausse complètement la mesure. On ne peut pas, du reste, établir de courbe des corrections en fonction de la résistance. Il faut alors, pour chaque mesure, déterminer cette variation de capacité en réalisant un équilibre supplémentaire. On place sur le bras de mesure une résistance agglomérée dont la capacité est de l'ordre de 1 pF, et dont la valeur est choisie de manière à donner à R_{s_2} la valeur de la mesure. On lit alors la correction de capacité.

3° *Calcul d'erreurs.* — Pour la détermination des capacités, les conclusions sont les mêmes que pour le pont de Schering : l'erreur sur C_x est de 0,1 pF, sauf vers 400 kHz où l'acuité d'équilibre est moins grande.

Pour les pertes, l'erreur prépondérante revient au terme

$$\frac{1}{R_x} \cdot \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1}.$$

Pour que $\dfrac{d\left(\dfrac{1}{R_x}\right)}{\dfrac{1}{R_x}}$ soit inférieur à 1 pour 100 il faut que $(R_1 - R_2)$ soit supérieur à 20 Ω, ce qui, avec 50 pF pour C et 12 kHz pour la fréquence f correspond à des pertes supérieures à 5 pour 100, valeur déjà élevée.

Dans les conditions courantes, cette méthode permet de mesurer les pertes à environ 2 pour 100. Les plus mauvaises mesures sont celles aux très basses fréquences car pour une perte donnée, $1/R_x$ diminue quand f diminue. On peut améliorer la précision en augmentant la résistance de référence.

4. Influence de la tension d'alimentation. — Il est évident que la sensibilité est d'autant plus grande que la tension est plus élevée.

Cherchons la tension maximum que l'on peut utiliser. La puissance maximum admissible à l'entrée du pont est de 300 mW environ ; d'autre part le transformateur d'entrée a un rapport abaisseur égal à 3. La tension V applicable effectivement au circuit est reliée là a puissance W par l'équation

$$W = \frac{V^2}{Z}.$$

Si l'on donne à l'impédance Z la valeur la plus défavorable, on trouve que la tension maximum à appliquer à l'entrée du pont est de 20 V. Nous avons opéré avec des tensions réglables de 3 à 8 V. Il y aurait donc une possibilité d'augmenter la sensibilité du pont pour les pertes, mais cela ne serait réellement utile que pour les fréquences supérieures ou égales à 300 kHz.

C. Étude du pont Twin-T (0,6 mégahertz-40 mégahertz). — 1. Structure et principe. — Rappelons que le pont Twin-T est constitué par deux réseaux en double T connectés

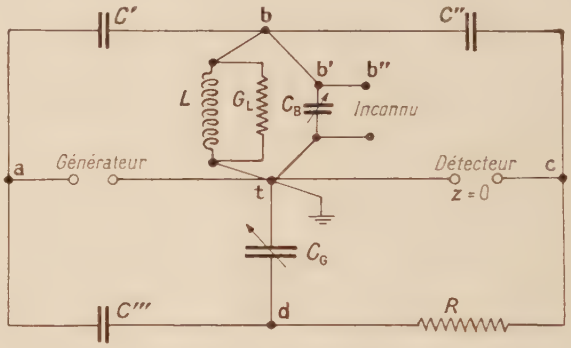

Fig. 8. — Schéma de principe du pont Twin-T.

en parallèle sur le générateur et le détecteur. On règle les impédances des deux circuits, de manière que le courant résultant dans le détecteur soit nul.

La figure 8 donne le schéma de principe de cet appareil dont l'étude théorique a été faite par D.-B. Sinclair [1]. Nous ne ferons ici que rappeler les équations d'équilibre :

1° Équations absolues

$$\left.\begin{aligned} C_B + C'C''\left(\frac{1}{C'} + \frac{1}{C''} + \frac{1}{C'''}\right) - \frac{1}{\omega^2 L} &= 0, \\ G_L - \omega^2 RC'C''\left(1 + \frac{C_G}{C'''}\right) &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

2° Équations de la mesure par substitution :

Les paramètres sont les deux capacités C_B et C_G

$$\left.\begin{aligned} C_x &= C_{B1} - C_{B2}. \\ G_x &= \frac{R\omega^2 C'C''}{C'''}\,(C_{G2} - C_{G1}). \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

2. Sensibilité. — La sensibilité du pont Twin-T est plus faible que celle des deux autres ponts de mesure. On ne peut espérer une reproductibilité de l'équilibre supérieure à 1 pour 100 en conductance et à 0,1 pF en capacité. Ceci est dû, d'une part, à la faiblesse de la tension d'alimentation fournie par le générateur aux fréquences supérieures à 10 MHz et, d'autre part, à l'importance des parasites qui, malgré le blindage de l'ensemble et la mise à la terre soignée, viennent perturber la réception du détecteur et rendre plus difficile l'établissement de l'équilibre. Il est, pour ces raisons, absolument indispensable d'effectuer deux fois l'équilibre initial : avant et après la mesure, pour être certain de la stabilité de l'appareil pendant celle-ci.

Il faut en particulier prendre garde à ne jamais toucher, entre les équilibres correspondant à une même mesure, les commutateurs de gammes ou les boutons poussoirs des condensateurs auxiliaires ; l'impédance qu'ils introduisent dépen-

[1] D.-B. Sinclair. *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*, juillet 1940, n° 7.

dant des contacts, celle-ci est toujours différente après le déplacement des organes de commande. Enfin, il est indispensable de maintenir constamment un desséchant énergique à l'intérieur de l'appareil ; lorsque l'humidité pénètre dans les supports isolants, la sensibilité aux pertes tout particulièrement, diminue rapidement pour devenir presque nulle, surtout aux fréquences supérieures ou égales à 20 MHz.

3. Précision. — Nous venons d'indiquer les limites imposées par la reproductibilité de l'équilibre, nous étudierons seulement ici les problèmes spéciaux au pont Twin-T et liés à la haute fréquence d'utilisation : à savoir les corrections dues aux éléments parasites, notamment aux inductances.

1° *Détermination de l'impédance totale mesurée aux bornes du Twin-T. Corrections dues aux paramètres résiduels.* — Aux fréquences de l'ordre de 10 MHz, un grand nombre d'éléments du circuit introduisent des parasites qui sont négligeables aux fréquences plus basses.

Tout condensateur doit être considéré comme ayant en série avec lui une inductance et une résistance, dues à la partie métallique du condensateur. S'il présente des pertes, celles-ci seront équivalentes à une résistance en parallèle sur l'ensemble.

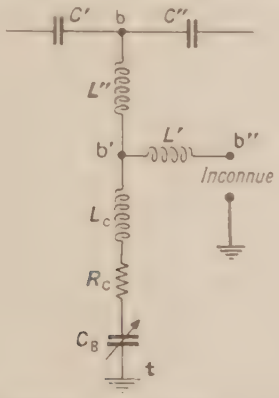

Fig. 9. — Schéma effectif du condensateur C_B du pont Twin-T.

D'autre part, toute connexion, même courte et large, possède une inductance et une résistance, mais cette dernière est souvent négligeable.

Ces éléments parasites jouent un rôle non négligeable quand la fréquence s'élève, surtout s'ils se rapportent à des éléments variables.

La construction du pont Twin-T a été conçue de manière à limiter au maximum le nombre de parasites dont il fallait tenir compte et la valeur de ceux-ci, car l'ampleur de la correction qu'ils exigent détermine la plus haute fréquence d'utilisation.

On a pu ainsi rendre tous les paramètres résiduels négligeables sauf quatre, relatifs au condensateur C_B. Cette partie du circuit est en effet la plus défavorisée à cause du grand nombre d'éléments connectés et de la valeur élevée de la capacité C_B (quelques centaines de picofarads) alors que la capacité du condensateur C_G vaut au maximum 15 pF.

Une publication de la compagnie General Radio [1] indique quels sont ces éléments, leurs valeurs et les corrections qu'ils entraînent. Rappelons-les ici brièvement. Nous représentons également le schéma effectif du condensateur C_B (fig. 9).

Les quatre paramètres résiduels dont il faut tenir compte sont

$$L' = 6{,}8 \times 10^{-9} \text{ H}$$

[1] Operating instructions for type 821-A. Twin-T impedance measuring circuit form 566-C. Corrections for residual impedances in the Twin-T.

inductance de la connexion allant du condensateur C_B à la borne b'' de la capacité inconnue ;

$$L'' = 3{,}15 \times 10^{-9} \text{ H}$$

inductance de la connexion du condensateur C_B au point b du Twin-T ;

$$L_c = 6{,}1 \times 10^{-9} \text{ H}$$

inductance de la partie métallique de C_B ;

$$R_c = 0{,}026\ \Omega \text{ à } 30 \text{ MHz}$$

résistance de la partie métallique de C_B.

R_c est le seul paramètre qui varie avec la fréquence, il est proportionnel à $\sqrt{f}$.

Les deux paramètres L_c et R_c qui dépendent de C_B sont indépendants de la valeur du condensateur, tout au moins pour des capacités inférieures à 500 pF.

Remarquons que les corrections pour L'', L_c et R_c que nous ne reproduisons pas ici, augmentent toutes avec la valeur initiale de C_B ; on aura donc intérêt à donner toujours à C_B la valeur minimum, compatible avec la mesure à effectuer.

2° *Détermination des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique. Corrections dues à la cellule de mesure elle-même.* — La cellule, comme tout condensateur, a une inductance propre l, due à sa partie métallique et parfois une inductance l' due à ses connexions. Nous négligeons les résistances non inductives très faibles qui peuvent s'introduire.

Quelles seront dans ces conditions, pour la cellule, les valeurs vraies de capacité C et de conductance $1/R$ en fonction des valeurs mesurées aux bornes du pont Twin-T ?

Considérons trois cas :

a) Cas où l'inductance de la cellule n'est due qu'à ses connexions (fig. 10).— En réalité, la cellule a toujours une

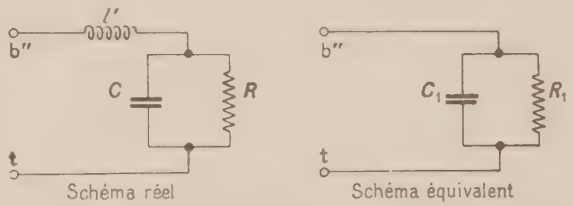

Fig. 10. — Schéma réel et schéma équivalent dans le cas où l'inductance de la cellule n'est due qu'à ses connexions.

inductance de l'ordre de 10^{-8} H dans sa partie métallique, mais il peut arriver que l'inductance des connexions soit si élevée, de l'ordre de 10^{-6} H, qu'elle rende les autres paramètres négligeables.

C_1 et R_1 sont les valeurs globales mesurées aux bornes du pont Twin-T.

En calculant les admittances des deux réseaux et en les égalant on obtient sans approximation

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{R_1} &= \frac{\dfrac{1}{R}}{(1-\omega^2 l'C)^2 + \left(\dfrac{\omega l'}{R}\right)^2}, \\ C_1 &= C\,\frac{(1-\omega^2 l'C) - \dfrac{l'}{CR^2}}{(1-\omega^2 l'C)^2 + \left(\dfrac{\omega l'}{R}\right)^2}. \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

b) Cas où l'inductance de la cellule n'est due qu'à sa partie

métallique (fig. 11). — C'est le cas de cellules à broches de connexion très courtes.

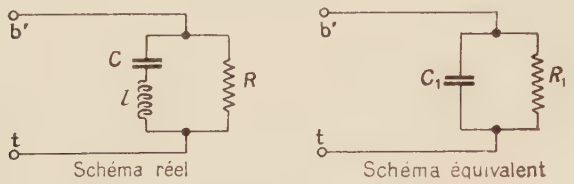

Fig. 11. — Schéma réel et schéma équivalent dans le cas où l'inductance de la cellule n'est due qu'à sa partie métallique.

L'égalité des admittances donne, encore sans approximation

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{R_1} &= \frac{1}{R}, \\ C_1 &= \frac{C}{1 - \omega^2 lC}. \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

c) Cas où l'inductance de la cellule est due à la fois à ses connexions et à sa partie métallique (fig. 12). — C'est aussi le cas de la cellule étudiée au paragraphe *b)* lorsqu'on envisage la correction globale due à la cellule et à l'inductance L' du pont Twin-T.

Dans le schéma équivalent, C_1, R_1 représentent l'impédance vue du point b' du pont Twin-T.

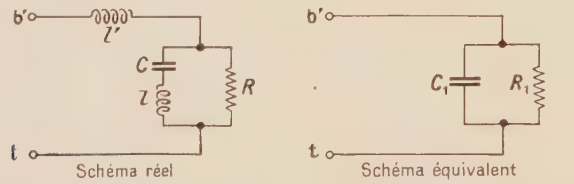

Fig. 12. — Schéma réel et schéma équivalent dans le cas où l'inductance de la cellule est due à la fois à ses connexions et à sa partie métallique.

L'égalité des admittances conduit ici aux formules

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{R_1} &= \frac{\dfrac{1}{R}}{\left[\dfrac{1 - \omega^2 C(l + l')}{1 - \omega^2 lC}\right]^2 + \left(\dfrac{\omega l'}{R}\right)^2}, \\ C_1 &= C\,\frac{1 - \omega^2 C(l + l') - \dfrac{l'}{CR^2}(1 - \omega^2 lC)^2}{[1 - \omega^2 C(l + l')]^2 + \left(\dfrac{\omega l'}{R}\right)^2 (1 - \omega^2 lC)^2}. \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

d) Conclusions de l'étude des corrections du pont Twin-T.— Reprenons le premier cas étudié (cas *a*). L'inductance l' vient s'ajouter directement à l'inductance L' du pont Twin-T, on pourra donc appliquer une correction globale pour l'ensemble $(L' + l')$; celle-ci sera du même type que celle indiquée dans l'étude des corrections dues au pont Twin-T soit γ si les approximations faites alors sont encore valables.

Rappelons la valeur de γ

$$\gamma = 1 + \omega L' B'_x$$

avec

$$B'_x = \omega C'_x,$$

C'_x représentant la différence effective de capacité du condensateur étalon C_B entre les deux mesures.

Or, pour passer aux formules simplifiées

$$\frac{1}{R_1} = \frac{\dfrac{1}{R}}{[1 - \omega^2 (l' + L') C]^2},$$

$$C_1 = \frac{C}{1 - \omega^2 (l' + L') C},$$

qui, résolues en C et $\frac{1}{R}$ donnent

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{R} &= \frac{\dfrac{1}{R_1}}{[1 + \omega^2 (l' + L') C_1]^2}, \\ C &= \frac{C_1}{1 + \omega^2 (l' + L') C_1}, \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

il faut admettre les hypothèses suivantes

$$\frac{\omega (l' + L')}{R} << 1 - \omega^2 (l' + L') C,$$

$$\frac{(l' + L')}{CR^2} << 1 - \omega^2 (l' + L') C.$$

Si la valeur de l' est par exemple 0,5 µH, ces conditions ne seront réalisées que pour des fréquences inférieures à 10 MHz.

D'autre part, pour que la correction sur $\frac{1}{R}$ soit inférieure à 10 pour 100, il faut que la fréquence n'excède pas 5 à 8 MHz.

L'usage d'une telle cellule sera donc impossible avec une précision suffisante à des fréquences supérieures à 10 MHz, en raison de l'incertitude existant toujours sur les corrections.

Il en résulte que pour obtenir l'impédance vraie de l'inconnue à partir des valeurs mesurées au point b' du pont Twin-T, il faudra utiliser, non le terme γ donné par les tables de corrections de la General Radio pour la fréquence de mesure, mais un terme γ' correspondant à la fréquence

$$f' = f \times \frac{l' + L'}{L'},$$

puisque le terme γ' a pour forme $1 + \omega^2 (l' + L') C'_x$.

Reprenons maintenant le troisième cas étudié, le cas *c*), lorsque l'inductance l' est uniquement l'inductance du pont Twin-T, soit L', qui a la faible valeur de $6{,}8 \times 10^{-9}$ H ; dans ces conditions et quelles que soient les valeurs des fréquences, des capacités et des pertes, on peut toujours négliger les termes en

$$\frac{\omega L'}{R} \quad \text{et} \quad \frac{L'}{CR^2}.$$

On peut alors simplifier les formules en $\frac{1}{R_1}$ et C_1 et les résoudre en $\frac{1}{R}$ et C.

Leur forme définitive est

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{R} &= \frac{\dfrac{1}{R_1}}{(1 + \omega^2 L' C_1)^2}, \\ C &= \frac{C_1}{1 + \omega^2 (l + L') C_1}. \end{aligned}\right\} \quad (23$$

Il en résulte que pour obtenir l'impédance vraie de l'inconnue à partir des valeurs mesurées au point b' du pont Twin-T, il faudra appliquer pour le calcul de $\frac{1}{R}$ le terme correctif γ donné dans les tables de corrections de la General Radio et, pour le calcul de C, le terme correctif γ' défini dans le paragraphe précédent.

Renée Dalbert,
Ingénieur-docteur,
Ingénieur E.P.C.I.

Extrait de la Revue générale de l'Électricité, *mai 1953, t. 62, p. 237-246.*

IMP. CHAIX — 3053-6-53.

Extrait du Journal de Chimie Physique — Tome 50 - N° 5 — Mai 1953.

ÉTUDE DES OCTANOLS 1 ET 2 AUX ÉTATS LIQUIDE ET SOLIDE

par Madame Renée DALBERT
(Laboratoire de Chimie-Physique)

Manuscrit reçu le 20-3-53(*)

RÉSUMÉ

Etude expérimentale des propriétés diélectriques de l'octanol-1 et de l'octanol-2 aux états solide et liquide de — 195° C à + 50° C, dans un domaine de fréquence compris entre 80 c/s et 40 Mc/s. Détermination de la fréquence critique de dispersion en fonction de la température, par l'analyse des diagrammes de Cole et Cole ; calcul de la polarisation, du moment dipolaire, des grandeurs énergétiques.

Essai d'interprétation des différents domaines de dispersion observés à l'état solide. Indications sur l'influence de la position du groupement OH sur les propriétés de l'alcool d'après les différences existant entre l'octanol-1 et l'octanol-2.

Nous avons étudié aux états liquide et solide deux alcools, l'un primaire, l'autre secondaire, à même nombre de carbones : l'octanol 1 et l'octanol 2. Nous avons particulièrement recherché les modifications survenant à la fusion. Ce travail faisait en partie suite à une étude bibliographique sur l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus jusqu'ici pour les alcools normaux : méthylique, éthylique, propylique, butylique et octylique (1).

Nous nous sommes proposés de déterminer pour ces alcools les grandeurs caractéristiques de la dispersion diélectrique : constante statique ε_0, constante aux fréquences élevées ε_∞, longueur d'onde critique λ_c, distribution des temps de relaxation τ_c, énergie d'activation $\Delta E^{\neq}$, énergie libre d'activation $\Delta F^{\neq}$, entropie d'activation $\Delta S^{\neq}$.

I. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.

Pour faire ces déterminations, il était nécessaire de travailler dans un domaine étendu de températures et de fréquences. L'appareillage réalisé a permis d'opérer dans une bande de fréquences allant de 80 c/s à 40 Mc/s, et de faire varier la température de manière continue de — 50° C à + 50° C. Il était, en outre, possible de faire des mesures à la température de l'azote liquide.

(*) Ce mémoire résume les principaux résultats faisant l'objet d'une partie d'une thèse soutenue à Paris, le 26 janvier 1952.

A. Appareillage de mesure en fonction de la fréquence.

Nous dirons seulement que nous avons utilisé trois ensembles de mesure selon la zone de fréquence, les circuits de mesure étant :

un pont de Schering de 80 c/s à 12 Kc/s ;
un pont S.E.L.T. (Société d'études pour liaisons Téléphoniques et Télégraphiques) de 12 Kc/s à 400 Kc/s ;
un pont Twin-T de la Compagnie General Radio de 600 Kc/s à 40 Mc/s.

Tout cet appareillage est décrit et étudié en détail dans la *Revue Générale d'Electricité* (2).

B. Appareillage de variation de température.

La variation continue de — 50° C à + 50° C était obtenue par une circulation de liquide dans la chemise de la cellule de mesure. La régulation de température était automatique et à ± 0°1 entre 0° et 50° C. Pour les températures comprises entre — 50° C et 0° C, la régulation était manuelle et à ± 1°. La mesure de température de l'échantillon est faite à l'aide d'un couple cuivre-constantan.

C. Cellules de mesure.

Pour toutes les mesures, sauf celles faites à la température de l'azote liquide ou à température variable, nous avons utilisé deux condensateurs cylindriques en laiton doré, dont l'isolant entre les électrodes était en polychlorure de vinyle. La forme de ces cellules était tout à fait analogue à celle utilisée par Smyth (3). Les capacités utiles de nos deux cellules étaient 10,95 pF et 3,42 pF ; leurs self-inductances, très faibles, de 1,3 et 1,4 $\times$ 10^{-8} H, permettaient leur utilisation jusqu'à 40 Mc/s. Leurs contenances respectives étaient 18 et 14 cm³.

Pour la mesure à la température de l'azote liquide, nous avons utilisé une cellule en pyrex à électrodes de platine décrite dans un travail de ce laboratoire (4). Nous l'avons refroidie à la température de l'azote liquide par immersion dans un vase de Dewar. La self-inductance élevée des connexions de la cellule : 0,45 μH, ne permettait son emploi que jusqu'à 10 Mc/s.

II. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.

Il est indispensable d'étudier des échantillons de pureté très grande et exempts des moindres traces d'eau. Nous avons constaté, en effet, que si la présence d'eau n'affectait pas la courbe de dispersion du corps à l'état liquide et modifiait seulement la conductivité en courant continu, elle pouvait, au contraire, changer de manière importante la dispersion en basse fréquence du corps à l'état solide. Il est impossible d'obtenir des substances de conductivité rigoureusement nulle en courant continu, mais on a pu, du moins pour certaines, atteindre une conductivité de l'ordre de (30×10^{-10}) mho/cm^{-1}.

Octanol-1 : nous avons étudié deux échantillons :

Le premier provenait de la maison anglaise L. Light et Cie, et a été utilisé directement ;

Le deuxième provenait de la maison Verley ; nous lui avons fait subir une bidistillation. A la deuxième distillation, nous avons constaté que les différentes parties recueillies avaient le même indice de réfraction à une unité de la quatrième décimale près, et que, d'autre part, la totalité du distillat passait dans un intervalle de 0,3°. Un essai à la fusion a montré que la température était fixe pendant toute la fusion. Le premier échantillon a servi à toutes les mesures à l'état liquide et aux mesures préliminaires à l'état solide. Le deuxième échantillon a été utilisé pour toutes les mesures à l'état solide. On a vérifié à 25° C, l'identité des courbes de dispersion de ces deux échantillons.

Comme nous ne possédions pas de thermomètres étalonnés, nous ne donnons pas les valeurs exactes des points de fusion et d'ébullition, nous avons obtenu — 17° C et 195° C.

Octanol-2 : la préparation en a été confiée à la maison Merka, à partir d'un octanol fourni par la maison Verley. Les principaux stades de cette préparation étaient : transformation de l'alcool en aluminates et séparation des aluminates par plusieurs distillations sous vide. Les aluminates présentent, en effet, l'avantage de bouillir à des températures très différentes selon qu'ils proviennent de l'alcool primaire, secondaire ou tertiaire. Or, l'octanol-2 a, en particulier, des caractéristiques très voisines de celles de l'heptanol-1.

Malgré ces précautions, la fixité des points caractéristiques était moins bonne que pour l'octanol-1.

t_e = 178°2, — 179°2 sous 767,4 mm de mercure.

t_f = — 37°, — 37°5.

$n_D^{20°7}$ = 1,42506.

III. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Nous nous sommes servis, en général, de la cellule de capacité utile de 3,42 pF. Nous n'avons pu utiliser l'autre cellule de capacité utile 10,95 pF que pour les mesures à 50° C. Aux autres températures, les capacités obtenues étant assez élevées, les conductances qui les accompagnent se trouvaient en dehors de la bande de mesure du pont Twin-T. On a vérifié l'identité des résultats obtenus avec les deux cellules, toutes choses égales d'ailleurs.

Nous donnons dans les courbes ci-contre, les valeurs de ε' et de ε'' en fonction de la fréquence à différentes températures ; sauf indication contraire, ces valeurs sont toujours fournies par des séries d'expériences à température fixe et fréquence variable.

Les valeurs de ε'' données correspondent toujours à la différence entre la valeur mesurée et ε''_σ ; on appelle ε''_σ la valeur de ε'' due à la conductivité de l'échantillon en courant continu. Celle-ci était déterminée par l'un des deux procédés suivants : lecture directe, sur un microampèremètre ou un galvanomètre, du courant passant dans l'échantillon sous une tension connue, ou extrapolation à la fréquence nulle des valeurs de conductances mesurées sur les ponts en basse fréquence. Cette valeur de ε''_σ ne joue un rôle appréciable que dans la partie basse fréquence de la dispersion, car ε''_σ diminue comme l'inverse de la fréquence.

A) Etat liquide.

Sur les figures 1 et 2 d'une part, 3 et 4 d'autre part, nous représentons en traits pleins les courbes de ε' et ε'' pour l'octanol-1 et l'octanol-2. Celles-ci ont l'aspect classique de courbes de dispersion dipolaire dans la zone métrique.

B) Etat solide.

Les courbes correspondantes sont tracées en traits coupés sur les figures citées ci-dessus. Les mesures, à l'état solide, se sont révélées beaucoup plus délicates qu'à l'état liquide, pour les deux raisons suivantes :

1) Elles doivent être effectuées à des températures très inférieures à la température ambiante et il y a de sérieux risques de condensation de vapeur d'eau lorsqu'on réintroduit de l'alcool dans la cellule pour compenser la contraction à la solidification. La cellule a été modifiée en conséquence. On a, du reste, toujours vérifié, par mesure de l'indice de réfraction, que l'échantillon soumis à l'expérience avait bien

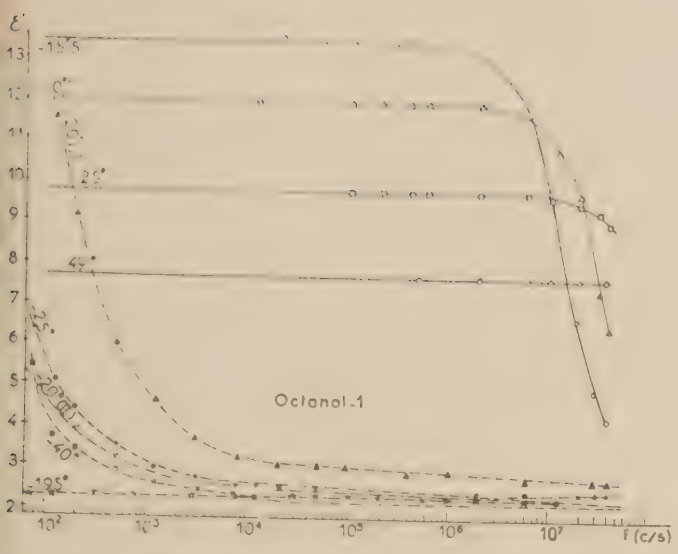

Fig. 1. — Variation de la partie réelle de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'octanol 1 à l'état liquide et à l'état solide.

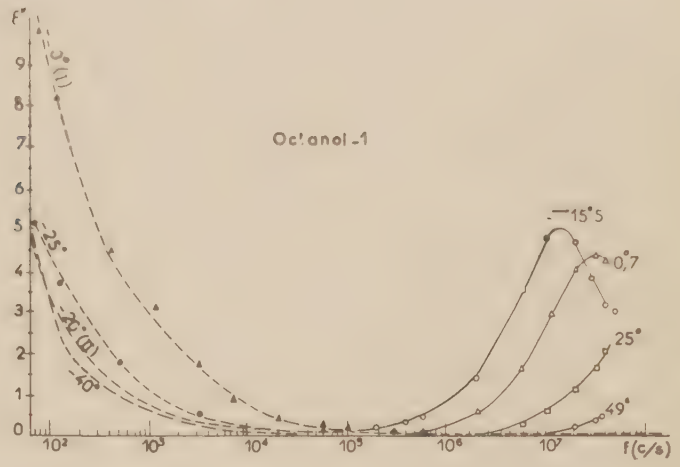

Fig. 2. — Variation de la partie imaginaire de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'octanol 1 à l'état liquide et à l'état solide.

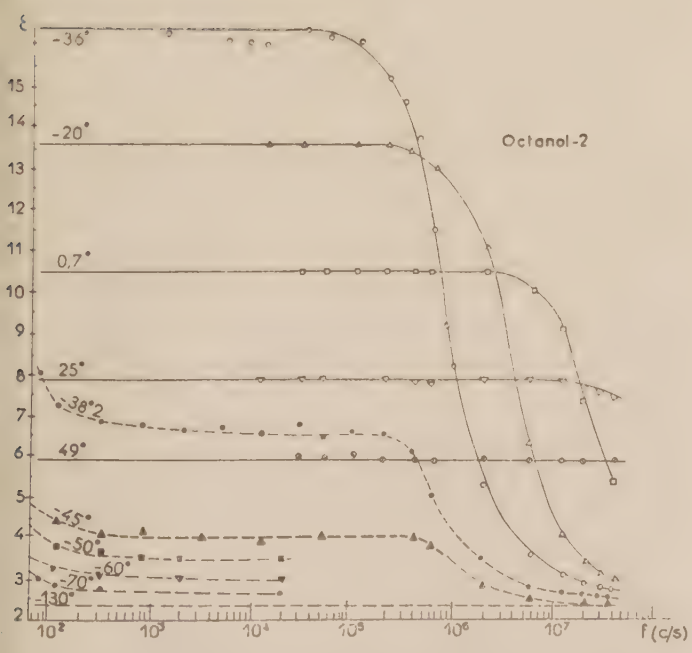

Fig. 3. — Variation de la partie réelle de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'octanol 2 à l'état liquide et à l'état solide.

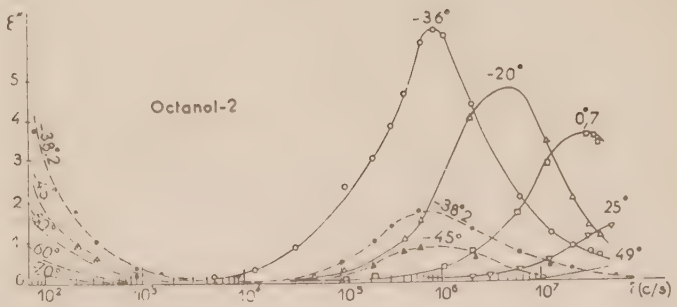

Fig. 4 — Variation de la partie imaginaire de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'octanol 2 à l'état liquide et à l'état solide.

conservé la même composition que l'échantillon initial. On a dû aussi enduire de graisse de silicone le socle isolant de la cellule pour éviter que, par condensation, un film d'eau ne réunisse les deux électrodes et ne provoque tout à coup des pertes supplémentaires.

2) La congélation se faisant dans la cellule, il faut être sûr que l'on obtient bien un échantillon homogène et complètement solidifié. Pour cette raison, on réglait la circulation de manière que la congélation se fasse lentement et l'on abaissait la température de l'échantillon jusqu'à une dizaine de degrés au-dessous du point de fusion avant de revenir à la température désirée. On a constaté en effectuant ces congélations que l'octanol-2 présentait facilement une surfusion, contrairement à l'octanol-1, et qu'en outre, sa chaleur de fusion était très supérieure à celle de l'octanol-1.

Pour être assurés de la bonne stabilité de l'échantillon, nous avons toujours, et sur chaque pont, refait la première mesure obtenue après avoir effectué la dernière, et nous n'avons tenu compte des résultats que si l'on observait une bonne coïncidence, aux erreurs d'expérience près.

Voyons maintenant les résultats obtenus sur les deux alcools.

Octanol-1.

Nous avons dit plus haut que l'ampleur de la conductivité en courant continu pouvait faire varier considérablement l'ampleur de la dispersion à très basse fréquence. Pour l'octanol-1, dont la conductivité très grande au début (7×10^{-8} mho/cm^{-1}) à la température ambiante a été abaissée à (50×10^{-10}) par application d'un faible champ électrique continu pendant un grand nombre d'heures, nous avons obtenu des courbes d'amplitude différente à une même température. Aussi, donnons-nous deux courbes pour la mesure effectuée à — 20° C :

une courbe I correspondant à la conductivité maximum ;

une courbe II correspondant à la conductivité minimum.

Les courbes à — 25° C et à — 40° C correspondent à la conductivité maximum.

Nous avons, en outre, effectué une mesure à — 19° C uniquement sur le pont Twin-T, ceci dans le but de vérifier la légère indication à — 20° C d'un deuxième domaine de dispersion de très faible amplitude, situé aux mêmes fréquences que la dispersion dipolaire du liquide juste au-dessus du point de fusion.

A — 19° C, c'est-à-dire deux degrés au-dessous du point de fusion, on a pu constater une dispersion extrêmement nette, mais son amplitude est considérablement diminuée à — 20° C.

A — 195° C, la valeur de ε' est sensiblement constante en fonction de la fréquence : 2,46 à 80 c/s ; 2,40 à 10 Mc/s ; ε'' ne vaut que quelques millièmes.

Octanol-2.

Sa conductivité faible et constante est de l'ordre de 30×10^{-10} mho/cm^{-1} à la température ambiante. Nous avons effectué deux mesures à température fixe — 38°2 C et — 45° C. Nous avons trouvé dans les deux cas deux dispersions : l'une à basse fréquence, l'autre dans la zone de dispersion trouvée à l'état liquide au-dessus du point de fusion. Pour les températures inférieures ou égales à — 50° C, nous avons dû utiliser la cellule à cylindres de platine et nous avons alors fait varier la température depuis — 195° C jusqu'à — 30° C. Nous donnons les résultats de cette étude dans la figure 5. Nous avons seulement effectué des mesures à des fréquences inférieures à 12.000 c/s, zone d'étude la plus intéressante dans ce cas. Signalons que cette expérience est faite à température ascendante, l'échauffement a d'abord été rapide de — 185° C à — 75° C (deux heures), puis dans la zone véritable d'étude, nous avons ralenti considérablement la vitesse de montée de la température :

1° par 7 minutes de 75° à — 40° C.

2° par 5 minutes de — 40° à — 30° C.

Nous avons comparé les résultats ainsi obtenus à ceux donnés par les mesures à température fixe. Le recoupement est excellent pour les valeurs de ε'. Les valeurs mesurées de ε'' sont toujours plus élevées dans l'expérience à température variable, et d'autant plus que la fréquence est plus basse. Ceci tient à ce que la conductivité de l'échantillon — peut-être par suite de la congélation — est plus forte pour cette expérience, comme le montre du reste une mesure de conductivité à température ambiante. Nous avons donc dû recalculer ε''_σ pour réajuster les courbes à — 50° C, — 60° C et — 70° C dans la figure 4. La valeur limite de ε' atteinte pour toutes les fréquences à — 195° C est 2,52. Sur la figure 5, nous avons représenté $\varepsilon''_m = \varepsilon'' + \varepsilon''_\sigma$.

C'est en raison de l'existence du terme ε''_σ que toutes les courbes de ε''_m augmentent rapidement au-dessous du point de fusion, puis atteignent une valeur de palier après le point de fusion ; ceci est très net sur la courbe de ε''_m pour 12.000 c/s.

(*) Après la mise sous presse, nous avons eu connaissance des résultats de B. V. Hamon et R. J. Meakins, *Austr. J. of. Sc. Res.*, *A*, 1952, 5, p. 671. Compte tenu des conductivités respectives des échantillons, leurs résultats en ε' et ε'' concordent avec les nôtres (— 20° C, courbe II).

Nous avons choisi, pour étudier la fusion, les fréquences de 12.000 c/s et 320 c/s pour les raisons suivantes :

a) Aux fréquences inférieures à 320 c/s, les pertes étaient trop grandes pour être mesurables sur le pont de SCHERING à toutes les températures.

b) Nous nous sommes arrêtés à 12.000 c/s, fréquence maximum du pont de SCHERING, car les mesures à température fixe ont montré que cette fréquence se trouve à peu près au milieu du palier séparant les deux domaines de dispersion ; ceci se retrouve dans les mesures à température variable par le très faible écart en ε' entre les points à 12.000 c/s et 2.000 c/s (pour plus de clarté, nous n'avons pas dessiné les courbes en ε' à 800 c/s et 2.000 c/s). Nous avons donc pu obtenir, en fonction de la température, la valeur du palier commun aux deux dispersions et déterminer les amplitudes respectives de ces deux dispersions.

Au-dessus du point de fusion, toutes les courbes de ε' doivent se confondre en une seule, puisqu'il n'existe pas dans le liquide de dispersion à basse fréquence. Le raccord semble pratiquement se faire à — 37° C entre les courbes à 320 c/s et à 12.000 c/s.

Notons que la courbe de ε' à 12.000 c/s n'atteint son maximum qu'à — 34° C, alors que le point de fusion est — 37° C.

La valeur de ε' est, en outre, toujours inférieure d'environ une unité à celle donnée par les mesures à température fixe à l'état liquide.

Ce léger décalage a probablement pour cause l'inhomogénéité de l'échantillon.

IV. DISCUSSION DES RÉSULTATS.

Nous pouvons dire, d'une manière générale, que les deux alcools à l'état liquide présentent de très grandes analogies. A l'état solide au contraire, ils ont un comportement nettement différent.

A) Etat liquide.

1. DIAGRAMME DE COLE ET COLE.

Le point de départ de toute notre analyse est l'établissement et l'interprétation du diagramme de COLE et COLE [5]. Ce diagramme consiste en la représentation à la même échelle de ε'' en fonction de ε'. Nous avons précisé ailleurs [6] l'intérêt de cette représentation.

Sur les figures 6 et 7, nous avons tracé ce diagramme pour les deux alcools, à toutes les températures où ils ont été étudiés à l'état liquide.

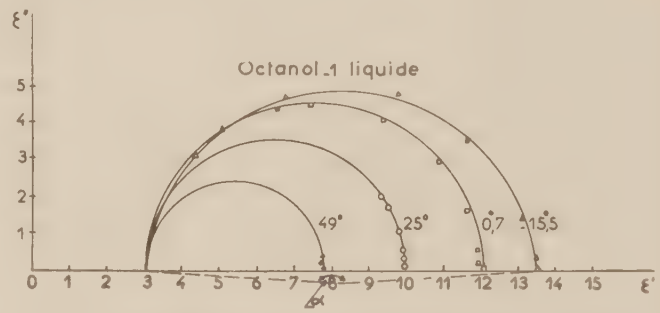

Fig. 6. — Diagramme de COLE et COLE pour l'octanol 1 liquide.

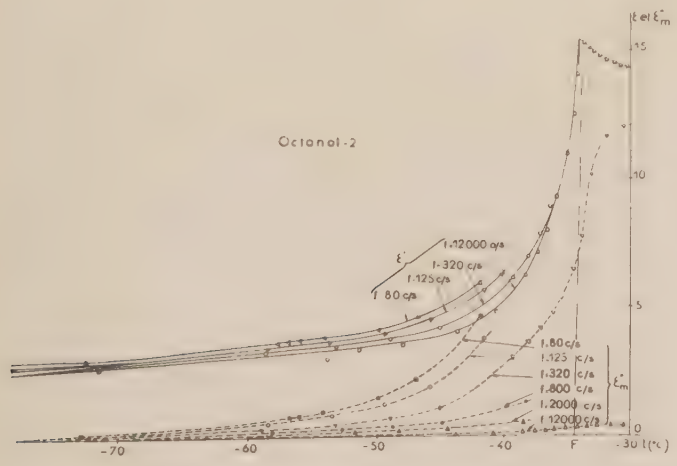

Fig. 5. — Variation des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique pour l'octanol 2 en fonction de la température.

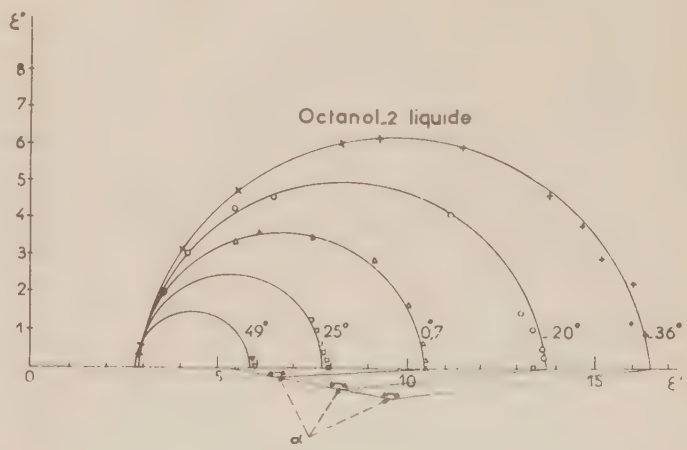

Fig. 7. — Diagramme de COLE et COLE pour l'octanol 2 liquide.

a) A toutes ces températures, les points expérimentaux se placent remarquablement bien sur des arcs de cercle, la précision du tracé est très grande pour les expériences effectuées à des températures supérieures à 0°, car, dans ces conditions, la régulation de température est faite à ± 0°1 C.

b) Selon la température, le domaine de fréquences étudié couvre une fraction plus ou moins importante de la zone de dispersion, ce qui entraîne une précision variable dans la détermination du centre du cercle et par suite des valeurs de ε_∞ et f_c. Rappelons que ε_0 et ε_∞ sont donnés par les intersections des arcs de cercle avec l'axe des ε', et f_c est la fréquence pour laquelle ε'' est maximum.

Pour l'octanol-1, la détermination de ε_∞ est faite sans aucune incertitude à 0°7 et — 15°5 C, pour l'octanol-2 à 0°7, — 20° et — 36° C. Pour ces deux alcools, on détermine ainsi une valeur de ε_∞ *indépendante de la température aux erreurs expérimentales et graphiques près.*

D'autre part, on représente très bien les points expérimentaux des températures plus élevées, en adoptant cette même valeur de ε_∞.

On trouve ainsi :

$$\varepsilon_\infty = 3{,}10 \text{ pour l'octanol-1.}$$

$$\varepsilon_\infty = 2{,}80 \text{ pour l'octanol-2.}$$

Ces deux valeurs de ε_∞ sont nettement supérieures aux carrés des indices de réfraction, respectivement : 2,04 et 2,03 ; il existe donc au moins une autre bande de dispersion ayant pour valeur de palier supérieur ε_∞. Cette zone de dispersion a du reste déjà été indiquée expérimentalement pour l'octanol-1 ([12]). La quasi-constance de ε_∞ avec la température autorise à penser que le deuxième domaine de dispersion correspond à une polarisation initiale indépendante de la température et serait donc lié à un autre mécanisme que le premier. Il faut, toutefois, énoncer cette conclusion avec prudence, car la dépendance du deuxième domaine par rapport à la température pourrait être masquée dans nos expériences, en raison du faible écart des valeurs extrêmes de ε' pour cette deuxième zone de dispersion. Celui-ci est, en effet, vraisemblablement de l'ordre de 0,7 pour l'octanol-1 et de 0,4 pour l'octanol-2.

c) Dans le cas de l'octanol-1, tous les arcs de cercle, sauf celui qui correspond à — 15° 5 ont leur centre sur l'axe des ε'. Il n'y a donc pas, pour l'octanol-1, sauf à des températures très proches du point de fusion, de distribution des temps de relaxation.

Au contraire, pour l'octanol-2, on observe une distribution des temps de relaxation à toutes les températures plus basses que 25°. Les centres successifs semblent du reste s'aligner.

La molécule d'octanol-2 a une forme moins éloignée de la sphère que celle de l'octanol-1, c'est pourtant elle qui présente à des températures plus éloignées du point de fusion, une distribution des temps de relaxation. Ce fait est en contradiction avec les observations de Smyth ([7]) sur la corrélation entre la forme sphérique et la distribution des temps de relaxation.

Résumons, dans le tableau ci-dessous, les valeurs de ε_0, ε_∞, f_c et α déterminées par l'étude du diagramme de Cole et Cole.

Tableau I

Octanol-1					Octanol-2				
t(°C)	ε_0	ε_∞	f_c(Mc/s)	α(°)	t(°C)	ε_0	ε_∞	f_c(Mc/s)	α(°)
49°	7,80	3,10	380	180	49°	5,93	2,80		180
25°	9,85	3,10	117	180	25°	7,85	2,80	135	180
0°7	12,00	3,10	31,5	180	0°7	10,50	2,80	25	170
— 15°5	13,40	3,10	14,5	171					
					— 20°	13,70	2,80	3,88	168
					— 36°	16,50	2,80	0,78	166

Dans le cas de l'octanol-1, la variation de ε_0 avec la température est linéaire ; pour l'octanol-2, au contraire, ε_0 augmente beaucoup plus rapidement quand la température s'abaisse, que ne le comporterait une variation linéaire.

2. Polarisation et moment dipolaire.

a) *Calcul de la polarisation P.* Pour ce calcul, la question se pose de savoir quelle formule prendre pour calculer P à partir de la constante diélectrique. Les alcools étudiés étant en phase condensée, il semble indiqué de considérer le champ interne d'Onsager plutôt que celui de Lorentz. En outre, les alcools contenant le groupement OH forment des groupes de molécules associées par liaison hydrogène, et l'on a montré que dans ce cas la formule d'Onsager ne s'applique que sous la forme généralisée de Kirkwood ([8]).

Nous avons toutefois calculé également la polarisation selon la formule de Debye (champ de Lorentz). Nous appellerons :

P_D la polarisation calculée d'après l'expression de Debye ([9]).

P_O la polarisation calculée d'après l'expression d'Onsager.

La formule de DEBYE s'écrit :

$$P_D = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \frac{M}{d} = P_e + P_a + \frac{4\pi N_0}{3} \frac{\mu^2}{kT}$$

La formule de KIRKWOOD s'écrit :

$$P_O = \frac{(\varepsilon_0 - 1)(2\varepsilon_0 + 1)}{9\varepsilon_0} \frac{M}{d} = P_e + P_a + \frac{4\pi N_0}{3} \frac{\mu^2 g}{3kT}$$

ε_0 est la constante statique, M la masse moléculaire ici 130,23, d([10]) la densité du corps à la température de mesure T° K, N_0 le nombre d'AVOGADRO, k la constante de BOLTZMANN, μ le moment dipolaire, g un paramètre de corrélation dont la valeur est une mesure de l'action d'empêchement d'une molécule sur ses voisines. La quantité définie théoriquement ([8]) est $g\mu$ qui représente la somme du moment moléculaire et du moment induit par une molécule dans la région sphérique qui l'entoure et à l'extérieur de laquelle on peut considérer que la constante diélectrique locale a la valeur macroscopique. P_e et P_a sont les polarisations électroniques et atomiques ; l'ensemble $(P_e + P_a)$ représente donc la part de P qui est indépendante de la température.

Sur la figure 8, nous avons tracé pour chaque alcool les courbes de P_D et P_O en fonction de $\frac{1}{T}$.

Si nous comparons d'une part les courbes de P_D des deux alcools, et de l'autre les courbes correspondantes de P_O, nous constatons dans les deux cas qu'à l'approche du point de fusion, la polarisation de l'octanol-1 semble beaucoup plus près d'atteindre une limite que celle de l'octanol-2. Près du point de fusion, P_D pour l'octanol-1 reste voisin de 124, alors que la courbe de P_D pour l'octanol-2, bien que s'aplatissant, ne semble devoir avoir une asymptote que quelques dizaines de degrés plus bas. Pour les courbes de P_O, on ne peut, même pour l'octanol-1, parler de l'approche d'une limite, mais il reste vrai que la variation de P_O avec 1/T s'accélère pour l'octanol-2 au voisinage du point de fusion, alors qu'elle se ralentit pour l'octanol-1.

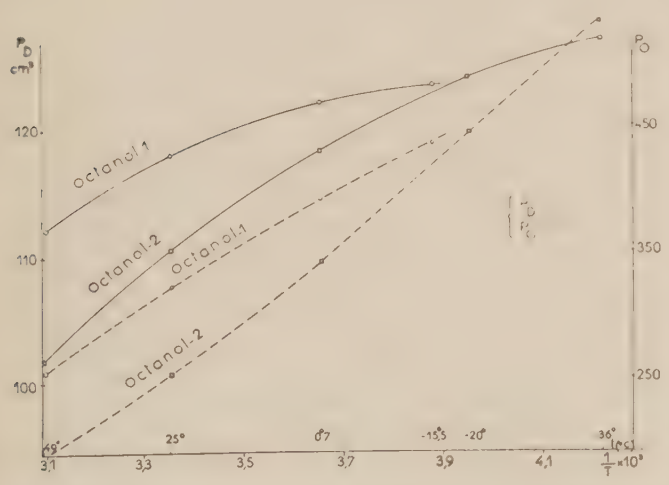

Fig. 8. — Variation en fonction de la température des polarisations calculées selon DEBYE et selon ONSAGER.

Il semble donc que le point de fusion corresponde à un état beaucoup plus défini pour l'octanol-1 que pour l'octanol-2.

Cette constatation sera reprise ultérieurement.

b) *Calcul du moment dipolaire* μ. Nous allons calculer μ en appliquant la formule de DEBYE, puis celle d'ONSAGER.

Dans ces deux calculs, il faut attribuer une valeur à $P_e + P_a$ et pour cela deux solutions sont possibles. On peut, comme on le fait couramment, écrire :

$$P_{\infty D} = P_e + P_a = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \text{ dans le calcul de DEBYE}$$

$$P_{\infty O} = P_e + P_a = \frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{9n^2} \frac{M}{d} \text{ dans le calcul d'ONSAGER}$$

ou bien effectuer le même calcul en remplaçant n^2 par ε_∞. La quasi-constance de ε_∞ avec la température, signalée au § 1, semble indiquer que P_∞ doit être calculée d'après ce dernier procédé. Nous désignerons cette grandeur par P'_∞.

α) Calcul par la formule de DEBYE

Dans le tableau II, nous donnons pour les deux alcools les valeurs de μ_D et μ'_D calculées d'après la formule de DEBYE en utilisant soit $P_{\infty D}$, soit $P'_{\infty D}$.

Nous posons :

$$P_{\infty D} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

$$P'_{\infty D} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \frac{M}{d}$$

L'examen de ce tableau suggère trois remarques :

1) Les valeurs de μ_D et plus encore celles de μ'_D ainsi calculées sont indépendantes de la température.

2) On obtient pour les deux alcools la même valeur moyenne de μ'_D, alors qu'il existe une différence de 0,1 entre les moyennes de μ_D.

3) La valeur de μ'_D ainsi calculée, unique pour les deux alcools, est pratiquement identique à la valeur du moment dipolaire déterminée dans les

TABLEAU II

Octanol-1 $P_{\infty D} = 40,7$ $P'_{\infty D} = 64,0$				Octanol-2 $P_{\infty D} = 40,6$ $P'_{\infty D} = 57,5$			
t°C	P_D (cm³)	μ_D (DEBYE)	μ'_D (DEBYE)	t°C	P_D (cm³)	μ_D (DEBYE)	μ'_D (DEBYE)
49°	112,2	1,94	1,60	49°	101,8	1,80	1,53
25°	118,1	1,95	1,63	25°	110,9	1,85	1,615
0°7	122,0	1,91	1,615	0°7	118,3	1,87	1,65
— 15°5	123,3	1,87	1,60				
				— 20°	124,0	1,86	1,66
				— 36°	126,9	1,83	1,64

solutions diluées des alcools ou dans les gaz. Cette valeur varie selon les auteurs entre 1,60 et 1,70 DEBYE (tables de ε et μ de DEBYE et SACK, 1937 et 1939).

Cette triple constatation, toujours plus favorable à μ'_D, semble pleinement justifier l'utilisation de ε_∞ dans le calcul de P_∞. En outre, la valeur absolue de μ'_D obtenue, en complet accord avec celle des gaz, semblerait affirmer la validité de la formule de DEBYE pour les octanols. Mais cette hypothèse aurait besoin d'être soutenue par un grand nombre de résultats expérimentaux.

Nous avons toutefois essayé de faire le même calcul pour les quatre premiers membres de la série des alcools normaux ([1]) en utilisant les données rassemblées. Dans tous ces cas, la valeur du palier inférieur ε_∞ est très incertaine, mais il semble assuré que les valeurs de μ ainsi calculées sont nettement trop basses, se situant entre 1,15 et 1,30 DEBYE.

Par contre, nous avons refait ce calcul sur des données relatives à l'heptanol-1 et à l'hexanol-1 obtenues dans ce laboratoire, dans des conditions expérimentales identiques aux nôtres, par Mlle OPPENHEIM ([11]) et Mme REINISCH. Nous avons trouvé 1,54 D pour l'heptanol-1 et 1,50 D pour l'hexanol-1. De même, en utilisant des mesures de GIRARD et ABADIE ([12]), nous avons trouvé 1,66 D pour l'alcool décylique.

Tous ces nombres restent à peu près en accord avec les moments donnés par DEBYE et SACK.

Ceci suggère que la formule de DEBYE ne serait valable, pour le calcul du moment dipolaire, que pour des alcools (liquides) à nombre de carbones assez élevé, où le groupement polaire OH se trouve dilué dans les groupes CH_2. Mais les données expérimentales actuelles ne suffisent pas pour faire de cette hypothèse une certitude.

Par contre, dans les alcools à chaîne courte, les interactions entre groupements OH sont représentées dans la théorie de DEBYE (formule de LORENTZ) par un champ cristallin qui gêne la rotation et diminue le moment apparent.

β) Calcul par la formule d'Onsager.

Dans le tableau III, se trouvent pour les deux alcools les valeurs $\mu_0^2 g$ et $\mu_0^2 g'$, déduites de la formule de KIRKWOOD en utilisant $P_{\infty 0}$ et $P_{\infty 0}$ définies par :

$$P_{\infty 0} = \frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{9n^2} \frac{M}{d}$$

$$P'_{\infty 0} = \frac{(\varepsilon_\infty - 1)(2\varepsilon_\infty + 1)}{9\varepsilon_\infty} \frac{M}{d}$$

Le calcul des polarisations permet ici seulement de déterminer $\mu_0^2 g$, le calcul de μ_0 se fait à partir de ε_0 et n, selon la formule d'ONSAGER ([13]) :

$$\mu_0 = \frac{2\varepsilon_0 + 1}{2\varepsilon_0 - n^2} \cdot \frac{n^2 + 2}{3} \mu_V$$

μ_V est le moment dipolaire de la molécule dans le vide, la valeur expérimentale approchée est celle du moment dipolaire dans les gaz.

ONSAGER considère, en effet, l'induction du dipôle sur le milieu environnant, celui-ci réagit à son tour sur le dipôle en augmentant son moment. Dans ces conditions, en phase condensée, la substance dipolaire a un moment plus élevé qu'en phase gazeuse ; ce moment dépend de ε_0 donc de la température. Nous donnons dans le tableau III, la valeur de μ_0 ainsi calculée et les valeurs de g et g' déduites de $\mu_0^2 g$ et $\mu_0^2 g'$. Nous prenons pour μ_V : 1,65 D, valeur moyenne de μ dans les tables de DEBYE et SACK.

Sur la figure 9, nous avons tracé les courbes de g et g' pour chaque alcool en fonction de $\frac{1}{T}$. Nous obtenons des courbes analogues à celle établie pour l'alcool éthylique ([14]).

L'utilisation de P_∞ ou de P'_∞ n'introduit aucun changement significatif dans l'allure des courbes. Il

est remarquable que les valeurs obtenues pour l'octanol-2 soient nettement inférieures à celles obtenues pour l'octanol-1. La position latérale de la fonction OH est donc défavorable à la liaison hydrogène.

TABLEAU III

Octanol-1 $P_{\infty 0} = 45,5$ $P'_{\infty 0} = 84$

t°C	μ_0 (u.e.)	P_0 (cm³)	$\mu_0^2 g$	$\mu_0^2 g'$	g	g'
— 49°	2,08	260	11,35	9,32	2,61	2,15
25°	2,12	327,5	13,82	11,92	3,07	2,65
0°7	2,13	396	15,75	13,99	3,46	3,07
— 15°5	2,14	438	16,58	14,94	3,64	3,27

Octanol-2 $P_{\infty 0} = 45,3$ $P'_{\infty 0} = 72,4$

t°C	μ_0 (u.e.)	P_0 (cm³)	$\mu_0^2 g$	$\mu_0^2 g'$	g	g'
49°	2,06	194	7,86	6,43	1,86	1,52
25°	2,09	257,5	10,42	9,08	2,38	2,07
0°7	2,12	345	13,44	12,25	3,02	2,75
— 20°	2,14	448	16,71	15,60	3,64	3,40
— 36°	2,15	537	19,15	18,05	4,13	3,89

Fig. 9. — Variation en fonction de la température des paramètres de corrélation calculés à partir de n et à partir de ε_∞.

En outre, à 20° C, nous obtenons pour l'octanol-1 : 3,15 pour g et 2,77 pour g'. La comparaison de ces valeurs avec celles recueillies par OSTER [14] suggère deux remarques :

1) la valeur de g obtenue est nettement plus faible que ne l'indiquerait une extrapolation des valeurs de g observées pour les cinq premiers termes de la série des alcools normaux ;

2) la valeur de g' : 2,77 est voisine de 2,57, valeur calculée pour les alcools normaux en supposant que la molécule fait partie d'une chaîne infinie dans laquelle elle n'est reliée en orientation qu'aux deux molécules qui sont de part et d'autre. On suppose, en outre, que la rotation libre autour des liaisons hydrogène est seule possible, à l'exclusion de la flexion.

Nous retrouvons entre les deux alcools la différence de comportement que nous avions déjà signalée pour les polarisations. Pour l'octanol-1, près du point de fusion, g tend vers une valeur limite de 3,70 environ et g' de 3,35. Pour l'octanol-2, au contraire, la courbe presque linéaire pour les températures supérieures à — 20° C s'incurve bien vers l'axe en $\frac{1}{T}$, mais les limites de g et g' sont encore très éloignées lorsqu'on atteint le point de fusion.

Nous retrouvons donc ici la notion que la fusion ne semble pas correspondre à un état liquide limite pour l'octanol-2, au contraire de l'octanol-1.

3. CALCUL DES GRANDEURS ÉNERGÉTIQUES.

a) *Formules utilisées.*

L'étude des diagrammes de COLE et COLE a permis la détermination à toutes les températures des fréquences critiques f_c, détermination purement expérimentale pour les températures où le domaine d'étude couvrait une portion suffisante du domaine de dispersion, ou dans le cas contraire, calculée par application des formules de DEBYE en ε' et ε'' à partir des quelques points expérimentaux obtenus. Nous avons utilisé les formules de DEBYE sous la forme :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \left(\frac{f}{f_c}\right)^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\frac{f}{f_c}}{1 + \left(\frac{f}{f_c}\right)^2}$$

La relation entre f_c et τ, temps de relaxation, dépend des hypothèses faites sur le champ interne.

Le champ interne de LORENTZ conduit à la relation :

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi f_c \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2}$$

et celui d'ONSAGER à :

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi f_c$$

Il a été montré ([15]) que l'on pouvait appliquer au processus de dispersion par orientation la formule d'EYRING :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{kT}{h} \exp(-F^{\neq}/RT)$$

dans laquelle k est la constante de BOLTZMANN, h celle de PLANCK, R celle des gaz parfaits, T la température absolue et $F^{\neq}$ l'énergie libre d'activation qui ne dépend que de l'entourage immédiat de la molécule. On peut encore exprimer $F^{\neq}$ sous la forme :

$$F^{\neq} = E^{\neq} - TS^{\neq}$$

où $E^{\neq}$ est la hauteur de barrière de potentiel, ou énergie d'activation, et $S^{\neq}$ l'entropie d'activation.

La connaissance de la fréquence critique f_c en fonction de la température permet la détermination de $\Delta F^{\neq}$, $\Delta E^{\neq}$ et $\Delta S^{\neq}$, variation des grandeurs énergétiques correspondantes lorsque la molécule passe de son état initial à un état orienté.

On détermine $\Delta F^{\neq}$ pour chaque température à l'aide de la formule d'EYRING ; on obtiendra deux valeurs différentes selon que l'on admet le champ interne de LORENTZ ou celui d'ONSAGER.

D'autre part, en assimilant la fréquence critique à une vitesse de réaction, on peut écrire selon la relation d'ARRHÉNIUS :

$$f_c = A \exp\left(-\frac{\Delta E^{\neq}}{RT}\right)$$

La courbe de log f_c en fonction de $\frac{1}{T}$ est donc une droite de pente σ ; on peut écrire :

$$\Delta E^{\neq} = 2{,}301\ R\sigma$$

Signalons, toutefois, que cette expression n'est valable que dans un domaine de température convenablement restreint, car A n'est pas une véritable constante et dépend légèrement de la température. $\Delta E^{\neq}$ et $\Delta F_T^{\neq}$ étant ainsi déterminés, il est facile de calculer $\Delta S_T^{\neq}$. ΔE est indépendant de l'hypothèse faite sur le champ interne.

$$\Delta S_T^{\neq} = \frac{\Delta E^{\neq} - \Delta F_T^{\neq}}{T}$$

b) *Courbe log $f_c = f\left(\frac{1}{T}\right)$.*

Sur la figure 10, nous avons tracé, en traits pleins, les courbes log $f_c = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour les deux alcools étudiés à l'état liquide.

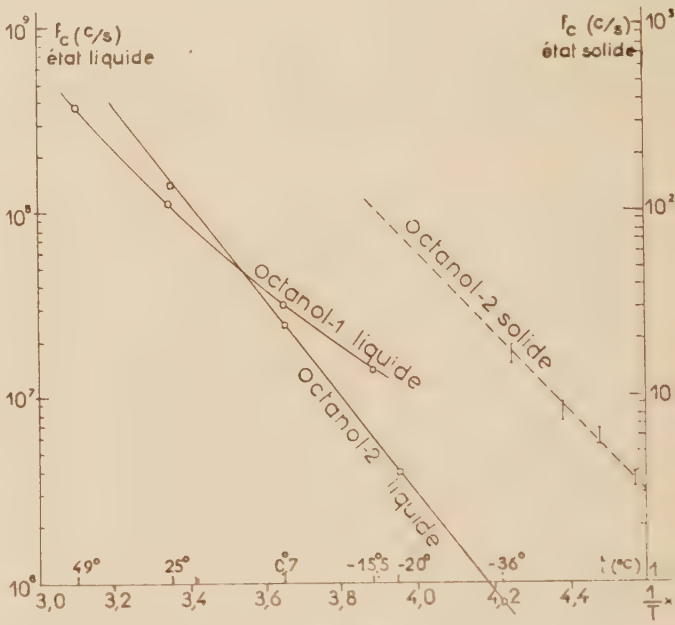

Fig. 10.
Variation de la fréquence critique en fonction de la température

Pour l'octanol-2, les trois points à — 36°, — 20° et 0°7 correspondant aux valeurs de f_c déterminées expérimentalement s'alignent parfaitement, le point calculé pour 25° est légèrement au-dessous de la droite.

Pour l'octanol-1, la détermination expérimentale n'a été possible qu'à 0°7 et — 15°5 et la valeur de cette dernière température est un peu incertaine ; néanmoins, les points se placent approximativement sur une droite, la détermination de $\Delta E^{\neq}$ est ici peu précise en valeur absolue, mais il reste très net que la valeur de $\Delta E^{\neq}$ de l'octanol-2 est très supérieure à celle de l'octanol-1.

Sur la figure 10, on voit qu'à + 10° environ les deux alcools ont même fréquence critique : 50 Mc/s. A l'aide des données sur la fluidité φ des alcools,

trouvées dans les tables annuelles internationales de constantes de 1930, nous avons étudié le parallélisme des variations de f_c et φ :

A $t > 10°$ la fréquence critique de l'octanol-2 est supérieure à celle de l'octanol-1.

A $t > 5°$, l'octanol-2 est plus fluide que l'octanol-1.

Ce décalage de 5° montre que le déplacement des molécules d'octanol-2 est plus difficile que celui des molécules d'octanol-1, même dans des milieux de fluidité égale ou légèrement supérieure. Cette observation est en accord avec la constatation précédente de l'existence d'une énergie d'activation plus grande pour l'octanol-2 que pour l'octanol-1.

c) *Résultats.*

Dans le tableau IV, sont rassemblées toutes les valeurs de $\Delta E^{\neq}$, $\Delta F^{\neq}$ et $\Delta S^{\neq}$ pour les deux alcools. Pour $\Delta F^{\neq}$ et $\Delta S^{\neq}$, nous donnons deux valeurs, la première est calculée d'après le champ interne de LORENTZ, la deuxième d'après celui d'ONSAGER.

B) Etat solide.

Dans cet état, les deux alcools n'ont presque aucun caractère commun, sinon l'existence d'une dispersion en très basse fréquence. Nous comparerons d'abord seulement les faits. Nous essayerons d'en donner une interprétation dans l'étude de l'ensemble des états liquide et solide.

1. ÉTUDE AUX FRÉQUENCES SUPÉRIEURES A 10 Kc/s.

a) L'octanol-2 présente jusque vers — 80° C, soit à une quarantaine de degrés au-dessous de son point de fusion, ce que nous appellerons une dispersion de haute fréquence. Cette dispersion se place vers 800 Kc/s, fréquence critique du liquide, juste au-dessus du point de fusion. Cette fréquence critique ne semble pas changer dans le solide avec la température, ce fait est assez surprenant. L'amplitude de la dispersion diminue rapidement quand la température s'abaisse. Elle se situe pour ε' entre 6,8 et 2,55 à — 38°2 C, entre 4 et 2,55 à — 45° C et entre 3 et 2,55 à — 60° C.

TABLEAU IV

	Octanol-1							Octanol-2					
t°C	f_c Mc/s	$\Delta F^{\neq}$ Kcal		$\Delta E^{\neq}$ Kcal	$\Delta S^{\neq}$ u.e.			f_c Mc/s	$\Delta F^{\neq}$ Kcal		$\Delta E^{\neq}$ Kcal	$\Delta S^{\neq}$ u.e.	
49°	380	4,67	5,08	8,85	13,0	11,7							
25°	117	4,90	5,36	8,85	13,6	11,7		135	4,05	5,27	12,20	24,7	23,25
0°7	31,5	5,05	5,60	8,85	13,9	11,9		25	4,20	5,72	12,20	25,6	23,7
— 15°5	14,5	5,05	5,62	8,85	14,75	12,55							
— 20°								3,88	5,57	6,18	12,20	26,2	23,8
— 35°								0,78	5,88	6,52	12,20	26,65	24,0

Remarquons que l'allure de la variation de $\Delta F^{\neq}$ ou $\Delta S^{\neq}$ n'est pas modifiée par le choix du champ interne.

L'examen de ce tableau montre que :

1°) $\Delta F^{\neq}$ est du même ordre de grandeur pour les deux alcools, mais sa variation avec la température est notablement plus grande pour l'octanol-2 que pour l'octanol-1.

2°) $\Delta E^{\neq}$ est nettement plus élevé pour l'octanol-2 que pour l'octanol-1 (de près de 50 %). La barrière de potentiel s'opposant à la rotation du dipôle est donc beaucoup plus grande pour l'octanol-2.

3°) $\Delta S^{\neq}$ pour l'octanol-2 a une valeur de l'ordre du double de celle de l'octanol-1. Ceci semblerait suggérer que le nombre d'états possibles est plus grand.

Elle semble conserver des caractères analogues à ceux que l'on observe dans le liquide (sauf quant à la variation de la fréquence critique avec la température). Elle paraît correspondre à une fraction de la substance dont l'importance, bien définie à chaque température, diminue rapidement quand celle-ci s'abaisse, et dont l'état reste celui du liquide au point de fusion.

b) Pour l'octanol-1, nous n'avons pu obtenir de certitude quant à l'existence de ce domaine de dispersion qui serait situé vers 15 Mc/s. Nous avons signalé en rapportant l'ensemble des résultats qu'il a été observé une fois, très nettement, à — 19° C, mais à —20° C, son existence très probable n'est tout de même pas certaine, en raison de la valeur très faible de $\Delta\varepsilon'$ à laquelle il correspondrait : environ 0,20. Quoiqu'il en soit, si ce domaine de dispersion

en haute fréquence existe, il est certainement limité à quelques degrés, cinq au plus, au-dessous du point de fusion, ce qui est notablement différent du cas de l'octanol-2.

2. Etude aux fréquences inférieures a 10 Kc/s.

Les deux alcools présentent pour ces fréquences un domaine de dispersion notable qui donne à 80 c/s, fréquence minimum de mesure, des valeurs de ε' et ε'' qui diminuent quand la température s'abaisse.

Dans ce cas encore, nous avons essayé une représentation de ε'' en fonction de ε', avec des résultats différents pour les deux alcools.

a) Pour l'octanol-1 (fig. 11), les points expérimentaux se placent sur une droite ; ceci est particulièrement net à — 20° et — 40° C. Pour — 20°, aux fréquences supérieures, ε' varie très peu et ε'' beaucoup, ce qui incurve fortement la droite à sa rencontre avec l'axe des ε'.

Fig 11. — Diagramme de ε'' en fonction de ε' à l'état solide.

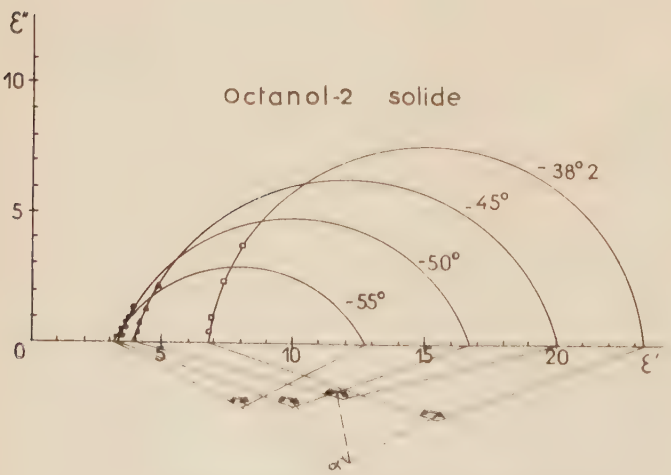

Fig. 12. — Diagramme de ε'' en fonction de ε' à l'état solide.

b) Pour l'octanol-2 (fig. 12), au contraire, les points expérimentaux se placent bien à toutes les températures sur des arcs de cercle. En raison de la faible partie de la zone de dispersion explorée dans notre étude, les déterminations du centre du cercle et de ε_0 sont très incertaines. Mais par contre, comme les arcs obtenus sont de plus en plus inclinés sur l'axe des ε', il est hors de doute que la distribution des temps de relaxation s'étale quand la température s'abaisse.

Si l'on admet cette extrapolation, il est possible de calculer une valeur de f_c, car celle-ci varie assez peu avec l'arc de cercle choisi ; nous avons calculé f_c en utilisant les formules établies par Cole et Cole dans le cas d'une distribution des temps de relaxation (5) :

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = \tfrac{1}{2}(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\left[1 - \frac{sh\,[(1-\beta)]x}{ch\,[(1-\beta)x] + \sin\frac{\beta\Pi}{2}}\right]$$

$$\varepsilon'' = \tfrac{1}{2}(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\,\frac{\cos\frac{\beta\Pi}{2}}{ch\,[(1-\beta)x] + \sin\frac{\beta\Pi}{2}}$$

β est défini par $\frac{\beta\Pi}{2} = \frac{180° - \alpha}{2}$, α étant défini comme plus haut.

$x = \mathrm{L}n\,\frac{f}{f_c}$

Nous avons calculé f_c à partir de ε'', car sa variation est plus nette que celle de ε' et le calcul est plus simple.

La détermination de f_c en fonction de la température nous a permis de calculer, comme pour les liquides, $\Delta F^{\neq}$, $\Delta E^{\neq}$ et $\Delta S^{\neq}$. Ce calcul est fait ici uniquement avec le champ d'Onsager. La courbe de f_c en fonction de $\frac{1}{T}$ est tracée en pointillés sur la figure 10.

Le tableau ci-dessous donne l'ensemble de ces valeurs.

Tableau V

t°C	ε_0	ε_∞	$\alpha°$	f_c c/s	$\Delta F^{\neq}$ Kcal	$\Delta E^{\neq}$ Kcal	$\Delta S^{\neq}$ u.e.
38°2	23,2	6,8	170	19	11,42	10,34	— 4,60
45°	20,0	4,0	150	8	11,43	10,34	— 4,78
50°	16,6	3,4	136	5,5	11,39	10,34	— 4,71
55°	13,0	3,2	125	3,5	11,31	10,34	— 4,45

$\Delta F^{\neq}$ à l'état solide a environ une valeur double de celle à l'état liquide, comme il fallait s'y attendre en raison du grand déplacement de fréquence.

$\Delta E^{\neq}$ semble légèrement plus faible à l'état solide, ce qui paraît assez surprenant, mais l'incertitude de la détermination expérimentale ne permet guère le développement d'une hypothèse.

$\Delta S^{\neq}$ a ici une valeur faible et négative, mais celle-ci est grandement influencée par la valeur de $\Delta E^{\neq}$ qui, comme nous venons de le dire, est imprécise ; aussi ne tirerons-nous aucune conclusion du signe de $\Delta S^{\neq}$. Ce qui paraît certain, par contre, c'est que le processus qui cause la dispersion, n'entraîne ici qu'une très faible variation d'entropie.

C) Interprétation de l'ensemble des résultats aux états solide et liquide.

D'une manière générale, nous appelons dispersion H.F., le domaine de dispersion dont la fréquence critique est de l'ordre de 1 à quelques centaines de Mc/s, et dispersion B.F., celui dont la fréquence critique est de l'ordre de 1 à quelques centaines de c/s.

A l'état solide, on trouvera, selon la température, un ou deux domaines de dispersion, le palier de plus faible valeur est pratiquement indépendant de la température. Mais à l'inverse de l'état liquide les valeurs des paliers supérieurs augmentent quand la température augmente.

Il est remarquable que la constante ε_∞ du domaine de haute fréquence soit toujours plus faible à l'état solide qu'à l'état liquide :

2,40 au lieu de 3,10 pour l'octanol-1.

2,52 au lieu de 2,80 pour l'octanol-2.

Cette constatation a également été faite pour l'eau. D'autre part, la valeur de ε_∞ à l'état liquide est de 10 % plus élevée pour l'octanol-1 que pour l'octanol-2. Cette différence correspondant au passage de la fonction alcool primaire à la fonction secondaire pourrait peut-être donner une indication sur la nature des domaines de dispersion à très haute fréquence.

Essayons maintenant de préciser la nature des phénomènes observés.

1. *La dispersion haute fréquence à l'état liquide* est due, sans aucun doute, à une rotation dipolaire. Il reste à préciser s'il s'agit de l'orientation d'une molécule par rotation ou de la destruction d'un édifice moléculaire constitué par l'association de plusieurs molécules formant un complexe activé ([16]). Le brusque saut de fréquence critique au point de fusion entre le domaine de dispersion à haute fréquence du liquide et celui à basse fréquence du solide, observé, dans des cas analogues, en particulier dans celui de l'eau, a permis de penser ([16], [1]) que cette dispersion correspondait à la durée de vie des complexes. L'apparition ici d'un deuxième domaine de dispersion à haute fréquence dans le solide nous amène à nous demander si, au domaine de dispersion du liquide, il ne faut pas faire correspondre cette zone à haute fréquence, plutôt que la zone de basse fréquence. Nous ne le pensons pas, car on peut admettre que, seulement très près du point de fusion pour l'octanol-1, et sur un grand intervalle de température pour l'octanol-2, le corps est dans une sorte d'état vitreux s'approchant de plus en plus d'un état cristallin défini au fur et à mesure que la température s'abaisse, ce qui expliquerait la diminution de valeur du palier avec la température. Ce domaine de dispersion à haute fréquence serait donc le prolongement de celui observé dans le liquide et aurait le même processus.

2. *La dispersion dans le domaine métrique à l'état solide* a aussi été observée par MULLER ([17]) sur des cétones symétriques en C_{23} et C_{17} et par MEAKINS et SACK ([18]) sur des alcools secondaires symétriques de C_{15} à C_{43}. MULLER n'a malheureusement travaillé qu'à une seule longueur d'onde de 8 à 9 mètres où il se trouvait d'après lui hors du domaine de dispersion ; il a, dans ces conditions, obtenu en fonction de la température une courbe d'allure analogue à celle obtenue par nous pour l'octanol-2 à 12.000 c/s (fig. 5).

Une étude aux rayons X lui a montré que si, partant de 15 à 20° au-dessous du point de fusion, on élève la température jusqu'à la fusion, le réseau cristallin tend vers un état toujours plus symétrique tout en se relâchant. Il en conclut que ce relâchement a pour conséquence l'abaissement des barrières de potentiel dues aux forces VAN DER WAALS, ce qui facilite progressivement la rotation des molécules.

Des mesures récentes de DANIEL et STARK ([19]) ont montré que cette dispersion haute fréquence observée par MULLER disparaissait presque totalement par purification de la cétone. Le relâchement du réseau observé aux rayons X est également beaucoup moins notable. L'interprétation de MULLER reste donc valable quant à la liaison entre l'augmentation de ε' et le relâchement du réseau.

SACK et MEAKINS attribuent la faible dispersion observée dans les alcools secondaires au processus étudié théoriquement par BAUER ([20]), FRÖHLICH ([21]) et SACK ([22]) : des forces à court rayon d'action peuvent produire dans les solides polaires de grandes différences d'énergie potentielle V entre les différentes orientations d'équilibre du dipôle ; tant que l'énergie thermique kT est négligeable par rapport à V, on

ne peut observer de dispersion. Le point de vue est donc différent de celui de MULLER : état cristallin fixe, barrière de potentiel V fixe également, due à l'interaction dipolaire ; le processus de dispersion ne peut avoir lieu que si l'énergie cinétique kT est suffisante et, par suite, la température assez élevée. Si l'on applique cette théorie au cas des deux octanols, on doit en conclure que l'interaction dipolaire est beaucoup moins forte dans l'octanol-2 que dans l'octanol-1, pour lequel la dispersion métrique est presque indécelable.

Les résultats de MEAKINS sont donnés de 100 c/s à 50 Mc/s, mais malheureusement seulement à la température ordinaire, c'est-à-dire à l'état solide, ce qui ne permet pas de comparer la position en fréquence des dispersions à l'état liquide et à l'état solide.

Pour tenter de distinguer entre ces trois hypothèses, état vitreux, état cristallin évolutif, état cristallin fixe, nous avons cherché à étudier les diagrammes des deux alcools aux rayons X. Ce travail a été effectué par M. DUNOYER ([23]) au Laboratoire de Chimie-Physique. Les résultats sont les suivants : quelle que soit la température, l'octanol-2 a été trouvé à l'état amorphe. Par contre, l'octanol-1 aurait une première structure cristalline assez complexe juste au-dessous du point de congélation. Dès — 25° C et peut-être avant, et jusqu'à — 61° C, apparaît en superposition une structure hexagonale. Au-dessous de — 61° C, on retrouve seule la première structure.

L'étude diélectrique suggérait bien pour l'octanol-1 une transformation vers — 25° C, par la disparition du domaine de dispersion en haute fréquence. Par contre, le deuxième point de transformation vers — 61° C n'est pas décelable.

Pour l'octanol-2, l'étude diélectrique faisait prévoir l'existence d'un état amorphe, mais indiquerait plutôt une transformation progressive en état cristallin, depuis le point de fusion jusque vers — 80° C.

3. *Dispersion dans le domaine kilométrique à l'état solide.* Son existence ne fait pas de doute pour les deux alcools, mais c'est seulement pour l'octanol-2 que nous avons pu obtenir des indications suffisantes sur ses caractéristiques. Il semble que ce domaine de dispersion puisse être de nature différente pour les deux alcools, mais les résultats expérimentaux sont insuffisants pour soutenir une hypothèse précise. Tout ce que nous allons dire se rapportera donc seulement à l'octanol-2.

Les valeurs de ε_0 sont incertaines, mais leur ordre de grandeur est correct. Au point de fusion même, ε_0 peut atteindre une valeur de l'ordre de 30, la polarisation du solide est donc extrêmement élevée près du point de fusion.

SACK et MEAKINS ([18]) dans leur note sur les alcools secondaires signalent pour les cétones à longue chaîne, l'existence de pertes diélectriques élevées aux fréquences de 50 à 1.000 c/s, pertes qui augmentent lorsque la fréquence diminue. Ils attribuent cette absorption à une interaction à court rayon, causant le renversement des dipôles en groupes et étudiée théoriquement par FRÖHLICH ([24]) et SACK ([25]). Ces auteurs ont montré que cette interaction conduisait à une polarisation élevée et une absorption dont le maximum doit se trouver à fréquence très basse.

Parmi les très nombreux corps étudiés par SMYTH et ses collaborateurs, en vue de déceler la rotation d'un élément polaire à l'état solide, se trouvent quelques alcools aliphatiques parmi lesquels figurent l'alcool *n*-octylique ([26]).

L'étude a été faite de 500 c/s à 50 Kc/s, de la température de l'air liquide à celle du point de fusion. Les résultats sont analogues aux nôtres, mais l'amplitude du domaine de dispersion en basse fréquence à — 20° C est encore plus élevée que celle de notre mesure I. La dispersion importante observée par ces auteurs est attribuée par eux soit aux impuretés de l'échantillon qui présente effectivement une forte conductance, soit aux rotations occasionnelles permises par un réseau imparfait. D'une manière générale, SMYTH rattache l'existence d'une rotation dipolaire à la présence d'un point de transition. Nous ne pensons pas, quant à nous, que la rotation dipolaire dans un solide doive forcément s'accompagner d'un point de transition. Un processus tel que l'imagine FRÖHLICH peut fort bien rendre compte d'un tel phénomène dans un réseau cristallin parfait.

Signalons, en terminant, que des mesures sur l'octanol-1 deutéré ont été récemment faites au Laboratoire de Chimie-Physique par Mme REINISCH. Elles ont donné des valeurs de ε_0, ε_∞ et f_c extrêmement voisines de celles de l'octanol-1 ordinaire. Peut-être observerait-on un léger déplacement de la fréquence critique vers les grandes longueurs d'onde : par exemple, à 0°7, 28 Mc/s au lieu de 30 Mc/s, mais ce déplacement est si faible qu'il est difficilement interprétable. Cet échantillon était caractérisé par une très faible conductance, encore inférieure à celle de l'octanol-2 étudié ici. A l'état solide, l'allure des courbes de ε' et ε'' était la même que pour l'octanol-1, mais avec une amplitude plus faible en basse fréquence. Il est intéressant de constater que, dans ce cas également, la représentation de ε'' en fonction de ε' donne sensiblement une droite.

Dans ce travail, nous avons seulement esquissé diverses interprétations possibles. Une étude sur de nombreux corps à l'état liquide aussi bien que solide et dans une gamme continue de fréquences aussi étendue que possible, est nécessaire si l'on veut

aboutir à des conclusions précises. Une recherche à très basse fréquence ($f \leq 1$ c/s) serait, en particulier, de la plus haute importance pour l'étude de la constante diélectrique du solide.

Mme Renée DALBERT,
Ingénieur E.P.C.I. - Ingénieur-Docteur,
Laboratoire de Chimie Physique
de la Faculté des Sciences de Paris.

RÉFÉRENCES

(1) R. DALBERT, M. MAGAT et A. SURDUTS. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **7-8**, D 345.
(2) R. DALBERT. — *Rev. Gén. Electr.*, mai 1953.
(3) W. P. CONNER, R. P. CLARKE et C. P. SMYTH. — *J. amer. chem. Soc.*, 1942, **64**, 1379.
(4) J. G. POWLES. — *J. Phys. et Radium*, 1952, **13**, 121.
(5) R. H. COLE et K. S. COLE. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 341.
(6) R. DALBERT. — *Rev. Gén. Caout.*, 1952, **29**, 515.
(7) C. P. SMYTH. — *Bull. Soc. Chem.*, 1949, **7-8**, D 336.
(8) J. G. KIRKWOOD. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 911.
(9) P. DEBYE. — *Polare Moleküln*, p. 33, formule 27.
(10) *Tables annuelles internationales de constantes et données numériques*, 1930.
(11) C. OPPENHEIM. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 377.
(12) P. GIRARD et P. ABADIE. — *J. Chim. Phys.*, 1947, **44**, 313.
(13) L. ONSAGER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1486.
(14) G. OSTER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **7-8**, D 353.
(15) W. KAUZMANN. — *Reviews of modern Physics*, 1942, **14**, 12.
(16) E. BAUER et M. MAGAT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **7-8**, D 341.
(17) A. MÜLLER. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **158**, 403.
(18) R. J. MEAKINS et R. A. SACK. — *Nature*, 1949, **164**, 798.
(19) V. DANIEL et K. H. STARK. — *Trans. Far. Soc.*, 1951, **47**, 149.
(20) E. BAUER. — *Cahiers de Physique*, 1944, **20** et **21**, 21.
(21) H. FRÖHLICH. — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42 A**, 3.
(22) H. FRÖHLICH et R. A. SACK. — *Proc. Roy. Soc.*, 1944 **182**, 388.
(23) J. M. DUNOYER. — *C. R.*, 1951, **233**, 41.
(24) H. FRÖHLICH. — *Proc. Roy. Soc.*, 1946, **185**, 399.
(25) R. A. SACK. — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42 A**, 61.
(26) C. P. SMYTH et S. A. MC NEIGHT. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1597.

Etude diélectrique de caoutchoucs polaires et non polaires chargés de noir de carbone

Mme Renée DALBERT

Ingenieur-Docteur,

Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris.

I. - Partie expérimentale

Cette étude a été entreprise pour essayer d'avoir quelques renseignements, par le comportement diélectrique, sur la structure du caoutchouc et sur la nature de la liaison gomme-noir.

Deux types de caoutchouc ont été étudiés; l'un polaire, le Buna NM; l'autre non polaire, le GR-S.

On a utilisé des noirs SRF, Channel et Thermax à des concentrations de 20 %, 35 % et 50 % en poids par rapport à la gomme.

On donne quelques indications sur l'appareillage de mesure en fonction de la fréquence, la cellule de mesure, la préparation des échantillons et sur l'établissement des graphiques illustrant les résultats obtenus.

Il est bien connu que l'introduction de charges, en particulier de noir de carbone, dans un caoutchouc modifie les propriétés mécaniques de celui-ci en augmentant sa résistance à la traction et en diminuant son élasticité. En outre, quand il s'agit d'un corps conducteur comme le noir, des changements électriques interviennent : la possibilité d'accumulation des charges en surface est moins grande et des pertes diélectriques plus notables peuvent apparaître à diverses fréquences. La structure aux rayons X des mélanges gomme-noir de carbone a été plusieurs fois étudiée. En outre, Tuckett (1) a fait une étude théorique du parallélisme existant entre les propriétés diélectriques d'orientation dipolaire et certains phénomènes élastiques. Roelig et Heidemann (2) ont comparé les variations des pertes électriques et mécaniques du Perbunan avec la température à la même fréquence de 50 c/s. L'idée générale de notre étude était de déterminer la modification des propriétés diélectriques du caoutchouc provoquée par l'introduction de différentes charges. On a cherché à établir une corrélation entre la nature ou la concentration des noirs introduits et cette modification. De même, on a essayé d'obtenir des renseignements sur la structure du caoutchouc et la répartition du noir dans la gomme. Pour cela, on a étudié plusieurs types de caoutchouc dont chacun était chargé à des concentrations croissantes de noirs différents. Les mesures ont été faites en général à la température ambiante et, pour des échantillons présentant un intérêt particulier, à des températures variant entre 0 et 40° C.

(*) Ce mémoire résume les principaux résultats faisant l'objet d'une partie d'une thèse soutenue à Paris le 26 janvier 1952.

I. NATURE DES ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS.

1. Elastomères.

Nous avons étudié essentiellement deux types de caoutchouc, l'un polaire : le Perbunan, l'autre non polaire : le GR-S.

a) *Caoutchouc polaire :* Perbunan ou Buna NM. — Nous en avons étudié deux types qui diffèrent par le pourcentage en nitrile acrylique, c'est-à-dire en groupement polaire. Nous les nommerons Perbunan 1 et Perbunan 2.

Le Perbunan 2, un Hycar OR 25, contient deux groupements butadiène pour un groupement nitrile acrylique. Le Perbunan 1 a un pourcentage en nitrile acrylique légèrement plus faible : 29 %.

b) *Caoutchouc non polaire :* GR-S ou Buna S, qui est un copolymère butadiène-styrolène, avec six groupements butadiène pour un styrolène (23,5 % de styrolène). Le groupement C_6H_5 est en réalité très faiblement polaire, mais son influence se fait peu sentir dans la zone d'étude.

Précisons que les essais ont porté sur des vulcanisats de ces élastomères, lesquels ne contenaient pas de plastifiant.

Voici la composition des mélanges, qui est la même pour les Buna NM et le GR-S; tous les chiffres cités se rapportent à 100 g d'élastomère.

Acide stéarique	1 g
Oxyde de zinc	5 g
Soufre	2,5 g
Mercaptobenzothiazole	0,8 g
Diphénylguanidine	0,4 g
Noir	variable

2. Concentration des charges.

Cette concentration est exprimée en grammes de noir pour 100 g de gomme. Elle sera 20 %, 35 % ou 50 %.

La densité des poudres de noir étant de l'ordre de 1,8 et celle des caoutchoucs de 1, les concentrations volumiques seront de l'ordre de 10 %, 15 %, 20 %.

3. Nature des noirs.

Trois types de noir ont été étudiés :

a) *Le noir Thermax* de la Thermatomic, dont les particules sphériques ont un grand diamètre (250 mμ). Sa conduc-

Extrait de la **Revue Générale du Caoutchouc, 29**, 515-518, 588-592, 649-652 (1952)

tivité à l'état de poudre est très faible. En raison de sa faible surface spécifique, ce noir est peu renforçant.

b) *Le noir SRF*, dont les particules, de forme peu connue, ont un diamètre d'environ 45 mμ. Nous n'avons pu connaître la provenance commerciale de ce noir. Sa conductivité à l'état de poudre est relativement élevée. Il est renforçant.

c) *Le noir Channel*, de faible diamètre (27 mμ environ). Sa forme est sphérique. Sa conductivité en poudre est assez faible. Il est très renforçant. Nous en avons deux types : le premier probablement du type Kosmos, mais dont nous ignorons la provenance commerciale, pour le GR-S; le deuxième, un noir MPC Continental A, pour le Perbunan.

Le Perbunan contenant le moins de nitrile acrylique, ou Perbunan 1, a été étudié pur et avec du noir SRF en concentrations de 20 %, 35 % et 50 %.

Le Perbunan 2, qui est un Hycar OR 25 ou Perbunan 26, a été étudié pur et avec du noir Thermax en concentrations de 20 %, 35 %, 50 %, ainsi qu'avec du noir Channel aux mêmes concentrations (*).

II. DISPOSITIF DE MESURE.

L'étude diélectrique de ces échantillons a été effectuée de 80 c/s à 40 Mc/s. Rappelons brièvement les déterminations que comporte une telle étude.

Lorsqu'un corps placé dans un condensateur est soumis à une tension sinusoïdale de fréquence telle qu'il y ait « dispersion diélectrique », on constate que le déphasage φ entre l'intensité et la tension aux bornes du condensateur est inférieur à 90°. Il y a donc perte dans le corps d'une certaine puissance réelle. On traduit ce fait en donnant alors à la constante diélectrique ε du corps étudié une forme complexe :

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$$

Le rapport $\varepsilon''/\varepsilon'$ définit D, tangente de l'angle de pertes δ de l'échantillon considéré, avec : $\delta = 90° - \varphi$.

Le terme ε' correspond à une capacité pure, le terme ε'' en quadrature correspond à une résistance fictive. On peut représenter conventionnellement un condensateur ayant pour diélectrique un corps dispersif par l'ensemble d'un condensateur et d'une résistance en parallèle. Si l'échantillon présente, d'autre part, une conductivité σ, celle-ci se traduira par une résistance se plaçant en parallèle sur l'ensemble précédent, ce qui fera apparaître un terme ε_σ'' inversement proportionnel à la fréquence s'ajoutant au terme ε'' dû à la dispersion.

Du point de vue des mesures, le problème se pose donc de la manière suivante : déterminer une capacité et une résistance en parallèle à des fréquences variables.

Nous avons utilisé trois ensembles radioélectriques que nous désignerons par le nom de leur circuit de mesure :

De 80 c/s à 12 kc/s : un pont Schering; de 12 kc/s à 400 kc/s : un pont S.E.L.T.; de 600 kc/s à 40 Mc/s : un Twin-T.

Les deux premiers sont des ponts du type Wheatstone à résistances et capacités, le dernier est un circuit Double T.

Nous avons pu ainsi déterminer ε' et ε'' à toute fréquence f. Rappelons les équations de Debye qui font apparaître la fréquence critique f_c, fréquence du maximum de la courbe de ε'' et du point d'inflexion de la courbe de ε'.

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \left(\frac{f}{f_c}\right)^2}$$

(*) Tous ces échantillons ont été préparés au Laboratoire de Recherches et de Contrôle du Caoutchouc par les soins de M. Coinon et de M. Kahane, que nous tenons à remercier ici.

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\frac{f}{f_c}}{1 + \left(\frac{f}{f_c}\right)^2}$$

ε_0 et ε_∞ sont respectivement les valeurs des paliers supérieur et inférieur de la courbe ε'.

Pour un certain nombre de corps, en particulier ceux pour lesquels il existe différentes unités susceptibles de s'orienter à des fréquences voisines, la fréquence critique f_c n'est pas unique; il existe une distribution des fréquences critiques autour de la valeur la plus probable. On peut donner une idée de l'étendue de cette distribution par la valeur de l'angle α dans la représentation de ε' en fonction de ε'' due à Cole et Cole (fig. 1). Dans une telle représentation, si la fréquence critique est unique, les points expérimentaux se placent sur un demi-cercle centré sur l'axe des ε' (cas de C_1). S'il y a une distribution de fréquences critiques, on obtient un arc de cercle (cas de C_2) dont la valeur de l'angle au centre α peut constituer une mesure de l'étendue de la distribution.

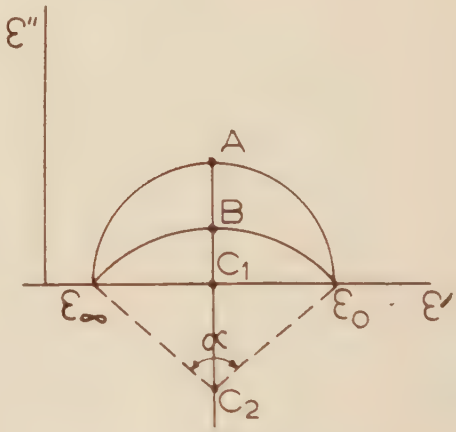

FIG. 1

Dans les deux cas, les intersections avec l'axe des ε' donnent les valeurs de ε_0 et ε_∞; d'autre part, la fréquence correspondant au point A (ou B) est la fréquence critique. Une telle représentation, du reste non caractéristique de la dispersion dipolaire, permet ainsi la détermination d'un certain nombre de grandeurs; elle est en outre très sensible aux erreurs de mesure.

III. CELLULE DE MESURE.

A) Description.

La cellule utilisée est un condensateur plan en laiton à plateaux réglables du type réalisé par Yäger (3). Nous en donnons le schéma simplifié dans la figure 2. Les deux plateaux A et B du condensateur ont un diamètre de 4 cm; leur épaisseur, de 3 mm environ, est beaucoup plus faible sur les bords grâce à leur taille en tronc de cône. Leur distance maximum est de 16 mm. Deux disques circulaires C et D, maintenus à distance fixe par trois colonnes E et reliés électriquement au plateau mobile B, forment une sorte de cage de protection pour les deux plateaux A et B et servent ainsi de blindage. Le plateau mobile étant relié à la masse métallique de l'ensemble, est toujours placé à la terre. Le plateau inférieur fixe A est toujours connecté à la borne de plus haut potentiel. Deux fiches chrysoïdales d'écartement réglable permettent une jonction aussi directe que possible de la cellule à l'appareil de mesure. La liaison entre le plateau A et sa fiche se fait par une tige métallique isolée du disque C par une pièce en polystyrolène. Ce matériau, dont la constante diélectrique est de l'ordre de 2,6,

offre l'avantage de ne présenter aucune dispersion, donc d'être sans pertes, à toutes les fréquences utilisées. Enfin, le cylindre F, solidaire du disque D, est traversé par les tiges

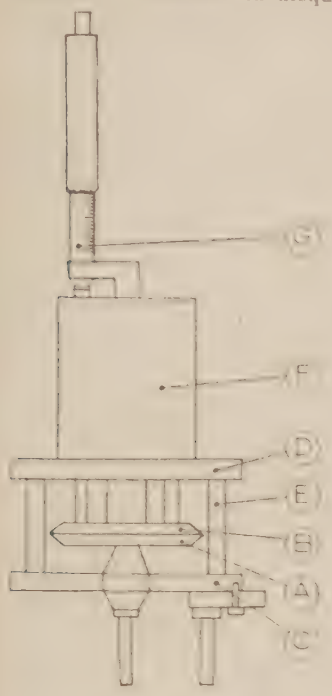

Fig. 2. — Schema du condensateur de Yäger.

entraînant le plateau mobile et sert ainsi de guide au déplacement du plateau. Le mouvement des tiges est commandé par un palmer G qui permet la lecture au 1/100 mm.

Ainsi réalisé, cet appareil permet l'étude d'un échantillon d'épaisseur quelconque, mais il ne peut servir qu'à la température ambiante. Pour faire varier la température et la fixer avec précision, nous avons dû adjoindre une chemise cylindrique dont l'isolant est aussi du polystyrolène. La fiche centrale du condensateur s'emboîte dans celle de la chemise, la fiche latérale est enlevée et remplacée par une autre fixée sur la chemise. Celle-ci ayant un diamètre supérieur de 2 mm à celui des disques C et D, il y a un certain jeu entre les parties latérales de la chemise et du condensateur. La qualité et la reproductibilité du contact électrique sont assurées pour cette raison par une tige métallique fixée sur le disque C et vissée sur la partie inférieure de la chemise après introduction du condensateur.

A la partie supérieure, on a réalisé la fermeture par un disque d'isorel fixé sur le cylindre F. Un couvercle métallique permet de maintenir l'enceinte bien fermée et étanche. Tout l'extérieur de la chemise est soigneusement calorifugé à l'amiante. L'égalisation des températures entre l'agent de circulation et l'échantillon se fait en partie par conduction dans les masses métalliques, en partie par rayonnement dans l'air de l'enceinte. L'équilibre sera donc lent à s'établir (une heure environ). La mesure de la température est faite au moyen d'un thermocouple, fixé dans un petit cylindre soudé sur la face supérieure du plateau B et dont les fils sortent par la partie supérieure de la chemise.

Toutes les expériences étant faites entre 0° et 40°, il n'y a pas de précautions expérimentales spéciales à prendre. Il faut seulement empêcher la formation, par condensation, de tout film d'eau sur le socle de polystyrolène dans les expériences à 0°.

B) Détermination des grandeurs caractéristiques de la cellule : Capacité utile C_u, capacité résiduelle C_r, self inductance l.

1) *Capacité utile et capacité résiduelle :*

Dans un condensateur de ce type, il faut considérer : 1° la capacité utile C_u, capacité géométrique entre les deux plateaux, facilement calculable; 2° la capacité résiduelle entre le plateau inférieur et toutes les autres parties de la cellule de mesure; 3° la correction d'effet de bords dont l'existence est due à la déformation des lignes de champ sur le pourtour des plateaux. Cette correction est calculable par une formule théorique de Kirchoff et une formule expérimentale : sa valeur diminue quand le rapport de l'épaisseur de l'électrode à la distance des plateaux diminue; c'est pourquoi les électrodes ont été taillées en biseau. Mais cette valeur varie avec le diélectrique introduit entre les deux plateaux. Il est donc difficile de savoir dans quelle mesure on peut l'inclure dans la capacité résiduelle. Le calcul a montré que l'effet de bords correspondait à une capacité de l'ordre de 0,75 *p*F pour les épaisseurs des échantillons étudiés, c'est-à-dire 3 à 4 mm. L'erreur commise sur une telle quantité ne saurait avoir un effet important sur une capacité totale de 50 *p*F environ.

D'autre part, une détermination précise de la capacité C de la cellule en fonction de la distance des plateaux a montré que pour des distances comprises entre 12 et 1,5 mm, on avait $C_r = C - C_u = 4{,}75\ pF$ à quelques centièmes de picofarad près. On a fait alors l'approximation suivante : cette capacité résiduelle C_r reste la même lorsqu'on remplace l'air par un diélectrique entre les plateaux du condensateur, la capacité utile de l'appareil étant sa capacité géométrique. On néglige ainsi toute variation d'effet de bords, ce que rend plausible la constance de $C - C_u$ observée entre des distances aussi différentes que 12 et 1,5 mm.

2) *Self inductance l :*

L'effet de *l* est le suivant : soit C_0 la capacité de la cellule en courant continu, sa capacité C_f pour la pulsation ω sera :

$$C_f = \frac{C_0}{1 - \omega^2 lC_0}$$

On a déterminé *l* par des mesures à différentes fréquences sur le pont Twin-T. La correction introduite par *l* est d'autant plus grande que C_0 est plus grand. Comme il était difficile de trouver un solide de constante diélectrique élevée sans dispersion dans cette zone de fréquences, nous avons rapproché les plateaux du condensateur à la limite maximum permise par l'imperfection mécanique ou la propreté, forcément imparfaite, des surfaces des plateaux. En rapprochant les plateaux à près de 0,1 mm, on a pu obtenir une capacité de l'ordre de 65 *p*F et faire une détermination à 3 % près. On a ainsi trouvé pour l'ensemble des inductances de la cellule et du Twin-T :

$$l + L' = 3{,}78 \times 10^{-8}\ \text{henry}$$

Remarque.

Les valeurs que nous venons de donner sont celles du condensateur de mesure seul. L'adjonction de la chemise ne peut modifier la capacité utile, mais change la capacité résiduelle et (légèrement) la self inductance. Ces deux grandeurs ont donc été déterminées à nouveau dans ce cas.

Résumons les valeurs obtenues :

Cellule seule	*Cellule et chemise*
$C_u pF = \frac{10}{9} \times \frac{S^{cm2}}{e^{cm}} = \frac{1.11}{e^{cm}}$	$C_u pF = \frac{1{,}11}{e^{cm}}$
$C_r = 4{,}75\ pF$	$C_r = 7\ pF$
$l + L' = 3{,}78 \times 10^{-8}$ henry	$l + L' = 4{,}1 \times 10^{-8}$ henry

On a vérifié l'indépendance des grandeurs caractéristiques de la cellule en fonction de la fréquence et de la température.

IV. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.

Tous les échantillons nous ont été fournis sous forme de plaques moulées sous tôle polie ou cellophane, d'épaisseur

variant entre 3 et 4,4 mm. Cette épaisseur n'est du reste définie qu'à environ $\pm$ 0,1 mm près, car les faces de la plaque ne sont pas parfaitement parallèles. C'est pourquoi il n'est pas possible d'étudier des échantillons d'épaisseur faible, 1 mm environ, car la capacité utile serait dans ce cas par trop incertaine.

Pour obtenir un échantillon de mesure à partir de la plaque, on taille à l'emporte-pièce un cylindre de 4 cm de diamètre et on place sur chaque face une électrode en étain de même diamètre et de quelques microns d'épaisseur. On fait adhérer l'étain sur le caoutchouc par une couche de vaseline extrêmement mince.

Cet ensemble caoutchouc - électrodes d'étain constitue le condensateur lui-même, dont le condensateur en laiton n'est que le support. Voici la raison de ce dispositif : par suite de l'irrégularité des surfaces en contact (caoutchouc-métal), si l'on introduisait directement le caoutchouc entre les plateaux de la cellule, le diélectrique serait constitué en partie par le caoutchouc et en partie par de l'air, ce qui fausserait les mesures.

Causes d'erreurs dues à l'échantillon.

Elles sont nombreuses et proviennent soit de la fabrication du caoutchouc (présence de soufflures en surface ou dans la masse, non parallélisme des deux faces de la plaque), soit de celle de l'échantillon (manque de perpendicularité entre les côtés et la face de l'échantillon, diamètre légèrement plus grand que 4 cm). Ces deux derniers défauts proviennent de la difficulté de taille à l'emporte-pièce et de l'élasticité du caoutchouc au moment de la frappe.

Certaines de ces causes d'erreur seraient chiffrables, mais il est inutile d'en tenir compte en général, car elles affectent presque uniquement les valeurs absolues de ε' et ε'' ; or, celles-ci correspondent à des échantillons dont les caractéristiques ne sont guère reproductibles à mieux que 5 % près par suite de la complexité du traitement.

V. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Un peu plus de la moitié de nos résultats ont été obtenus par des mesures à température ambiante, c'est-à-dire à une température connue, mais légèrement variable au cours de la mesure. Sur certains échantillons polaires et fortement chargés, nous avons constaté une forte instabilité des valeurs de ε' et ε'' pendant la mesure, instabilité provenant de celle de la température. Dans certaines régions de dispersion, en effet, une variation d'un dixième de degré peut provoquer un changement net de ε' ou ε''. D'autre part, l'étude théorique de quelques-uns des échantillons a montré la nécessité absolue d'expériences à température bien définie. C'est pourquoi nous avons alors fixé la température et repris au besoin l'étude de certains échantillons importants. Pour pouvoir mieux identifier les différents domaines de dispersion observés, nous avons été amenés à effectuer des mesures à des températures différentes : 0° ou 40° C.

Dans un corps tel qu'un caoutchouc chargé de noir de carbone, plusieurs phénomènes peuvent apparaître :

a) une dispersion d'orientation dipolaire déjà observée par plusieurs auteurs (4) (5) (6) (7) sur des caoutchoucs chargés ou non;

b) une dispersion à des fréquences inférieures à 10 kc/s n'apparaissant que sur les caoutchoucs chargés (4) (5) et pouvant être due à un effet Maxwell-Wagner en raison de l'hétérogénéité du diélectrique;

c) une conductivité en courant continu dont l'effet se fera fortement sentir à basse fréquence sur ε'' par la présence du terme ε''_σ inversement proportionnel à la fréquence.

Les courbes de tels échantillons pourront donc être fort complexes. C'est ce que nous allons constater pour beaucoup d'entre elles.

Nous avons tracé, pour chaque échantillon, en fonction du logarithme de la fréquence, les courbes : ε', D (tangente de l'angle de pertes) et $(\varepsilon'' + \varepsilon''_\sigma)$ valeur totale mesurée de la partie imaginaire de la constante diélectrique. Nous donnons ici la valeur globale mesurée, car la détermination directe de la conductance est très délicate dans le cas des caoutchoucs. En effet, pour une mesure en courant continu, les résistances de contact peuvent avoir un effet considérable lorsqu'il s'agit de mesurer des résistances de l'ordre de 10^5 à 10^9 ohms; or, il est impossible d'obtenir des contacts parfaits en intercalant dans un circuit un échantillon de caoutchouc. Cette difficulté a déjà été signalée par plusieurs auteurs (8) (9) (10).

Nos propres mesures de conductance, effectuées sous des tensions variant de 0 à 100 volts, nous ont permis de vérifier que nos échantillons obéissaient à la loi d'Ohm à condition de tenir compte d'un potentiel de contact; mais les valeurs des conductances obtenues étaient presque toujours très nettement plus faibles que celles que l'on pouvait déduire des diagrammes de Cole et Cole. Ces mesures ont montré la grande influence de la température sur la valeur de la conductance, influence croissant avec la température : ainsi, la conductance à 20° vaut 1,5 à 2 fois celle à 0°, mais celle à 40° vaut 7 à 8 fois celle à 20°.

Nous donnerons, dans la deuxième partie de cette étude, les graphiques établis et nous discuterons les résultats.

II. - Caractéristiques diélectriques des différents échantillons

Les courbes diélectriques montrent l'influence considérable de la présence du noir sur le comportement diélectrique du GR-S pratiquement non polaire. Aux concentrations de 35 et 50 % apparaissent une conductivité notable en courant continu et une forte dispersion aux basses fréquences, due à un effet Maxwell-Wagner. A 20 %, l'effet du noir est beaucoup plus faible. Les courbes du Perbunan ont pu être analysées grâce à une extension du diagramme de Cole et Cole. On a ainsi pu établir un tableau complet des grandeurs caractéristiques de chaque phénomène pour les différents échantillons.

Les figures 3 à 9 illustrent les résultats obtenus.

Un coup d'œil sur l'ensemble des graphiques montre immédiatement la différence d'allure complète entre les caoutchoucs polaires et non polaires.

A. — CAOUTCHOUCS FAIBLEMENT POLAIRES.

L'étude n'a été faite qu'à la température ambiante.

1) *A l'état de pure gomme*, le GR-S est très faiblement polaire : sa constante diélectrique est de 3 seulement vers 100 c/s et passe à 2,70 à 40 Mc/s. La tangente de pertes D n'excède pas 2,5 % sur toute la gamme et ε'' reste inférieur à 0,08. Il est probable que cette très faible dispersion n'a pas encore atteint sa fréquence critique à 40 Mc/s car D et ε'' augmentent dans toute la gamme, mais la faiblesse du phénomène observé ne permet pas de détermination précise. En courant continu, la conductivité de cet échantillon est certainement inférieure à 2×10^{-12} mho-cm^{-1}, car nous n'avons pu la déceler.

2) *A l'état chargé*, selon la concentration, l'addition de noir Channel a des effets extrêmement différents :

a) 20 % : La constante diélectrique ε' décroît assez régulièrement de 8,12 pour 500 c/s à 4,77 pour 40 Mc/s;

ε'' décroît également de 0,62 à 0,25; D varie entre 8 et 5,5 %. La conductivité en courant continu reste faible, de l'ordre de 10^{-11} mho-cm^{-1}.

b) 35 % : Les courbes diélectriques changent nettement d'aspect. La conductivité en courant continu atteint $13{,}7 \times 10^{-10}$ mho-cm^{-1}. La constante diélectrique a, pour 200 c/s, la valeur élevée de 43,7; elle diminue rapidement à 17,5 vers 5.000 c/s, puis décroît plus lentement et atteint 6,7 à 40 Mc/s. La décroissance de $(\varepsilon'' + \varepsilon''_\sigma)$ est également d'abord rapide, puis plus lente. Nous avons calculé ε''_σ, qui atteint 12,35 à 200 c/s; la valeur de ε'' provenant de la seule dispersion diélectrique est ainsi 27,35 à 200 c/s, puisque la valeur globale est 39,7. Mais l'allure de la variation est la même. ε'' décroît jusqu'à 0,55 à 40 Mc/s.

c) 50 % : La conductivité a augmenté considérablement, elle est de 185×10^{-10} mho-cm^{-1}, ce qui, à 500 c/s, donne à ε''_σ la valeur de 66,6. La rapidité de décroissance de ε', $(\varepsilon'' + \varepsilon''_\sigma)$ ou ε'' est considérable depuis les basses fréquences jusque vers 10 Kc/s. Cette rapidité est encore plus notable pour ε' que pour ε''; ε' passe de 272,3 à 500 c/s à 29,25 à 12 Kc/s, puis décroît jusqu'à 8,1 à 40 Mc/s; ε'' passe de 230 à 500 c/s, à 21,7 à 12 Kc/s, puis décroît jusqu'à 0,70 à 40 Mc/s.

Nous voyons par ces résultats les modifications considérables que la présence du noir Channel apporte aux courbes diélectriques du caoutchouc non chargé, lorsqu'on dépasse la concentration de 20 %.

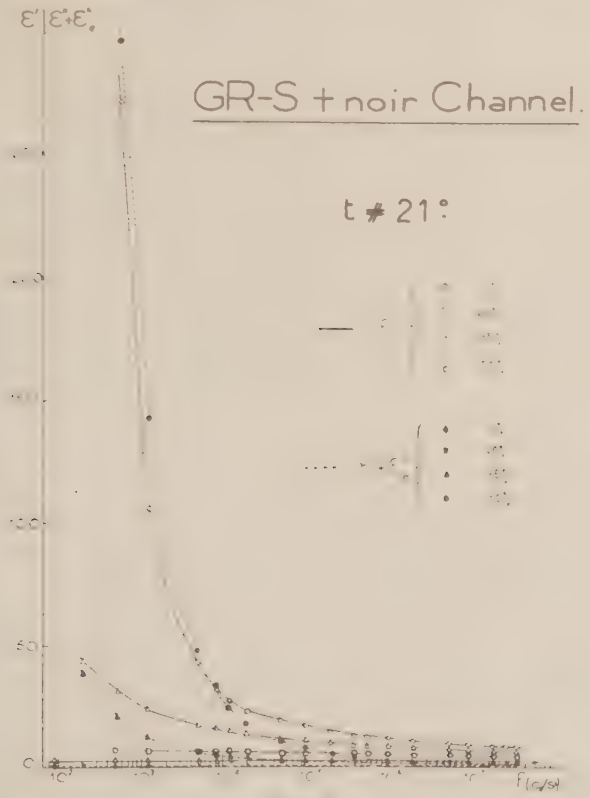

Fig. 3

A 20 %, les courbes de ε' et ε'' peuvent, en gros, être déduites par translation des courbes du caoutchouc pure gomme, bien que ce soit peu visible sur le graphique, en raison de la très faible valeur de ε'' pour le GR-S pure gomme.

A partir de 35 %, au contraire, on constate l'apparition très nette d'une zone de dispersion à basse fréquence, dont l'amplitude peut être considérable. Nous verrons également sur le Buna NM l'apparition de ce phénomène, dû probablement dans les deux cas à un effet Maxwell-Wagner. Les courbes $\varepsilon' = f(\varepsilon'')$ donnent peu de renseignements sur la dispersion; on peut dire seulement qu'aux concentrations de 35 % et 50 %, ces courbes sont pratiquement des droites respectivement pour $f \leqslant 50$ Kc/s et $f \leqslant 400$ Kc/s. L'aplatissement de ces courbes sur l'axe des ε' aux fréquences supérieures et la forme aplatie de la courbe $\varepsilon' = f(\varepsilon'')$ à 20 % suggèrent la possibilité d'un déplacement vers les basses fréquences de la bande de faible dispersion que nous avons signalée dans le caoutchouc pure gomme.

Cette bande serait caractérisée par une distribution extrêmement étendue des temps de relaxation.

Notons que l'apparition de la dispersion à basse fréquence et celle d'une conductivité notable en courant continu sont simultanées. Elles doivent toutes deux coïncider avec la formation de chaînes de particules de noir dans la gomme. Des études ont déjà montré la différence de répartition du noir dans la gomme selon les concentrations (11).

B. — CAOUTCHOUCS POLAIRES.

L'examen des courbes correspondant aux divers échantillons montre que ceux-ci présentent tous au moins une et souvent deux bandes de dispersion, et qu'ils ont, à un degré plus ou moins élevé, une conductivité en courant continu. Lorsque les deux zones de dispersion coexistent, elles se recouvrent sur une assez large bande de fréquences, car on n'observe pratiquement pas de palier intermédiaire. Dans ces conditions, la représentation de Cole et Cole (fig. 10) permet seule une étude approfondie. Les figures 11, 12, 13 et 14 montrent de telles représentations.

Nous voyons sur ces diagrammes que les points expérimentaux s'écartent du cercle représentatif, soit aux fréquences les plus basses, soit aux fréquences les plus élevées. Dans le premier cas, l'écart peut être dû soit à une conduc-

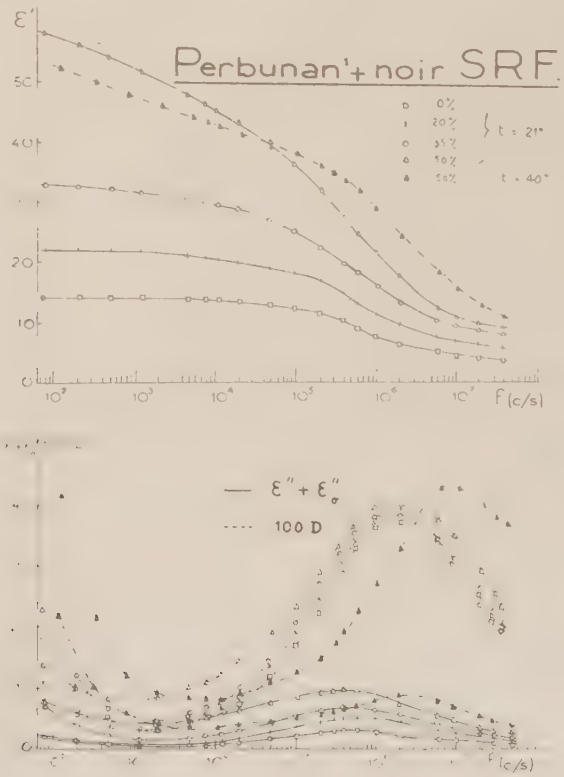

Fig. 4 et 5

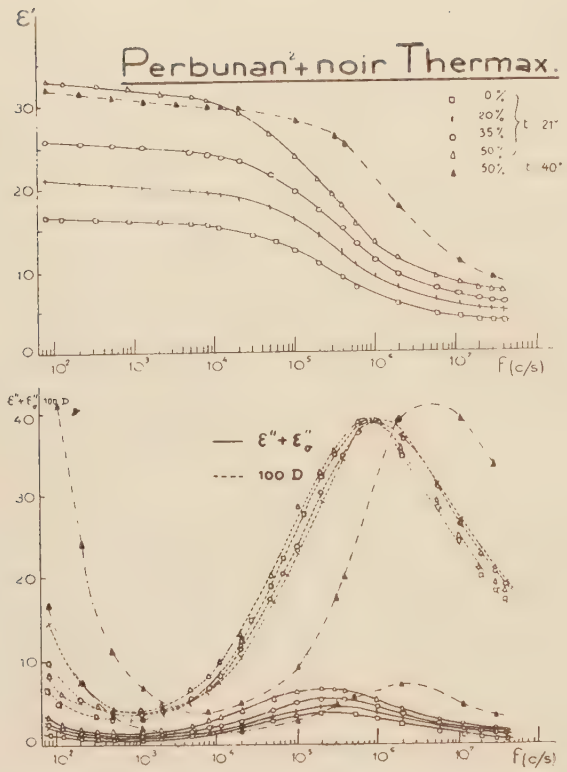

Fig. 6 et 7

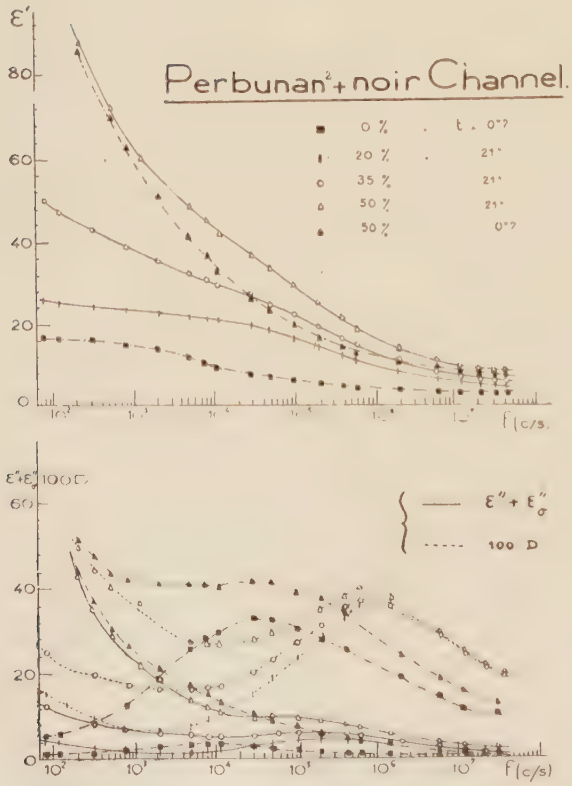

Fig. 8 et 9

tivité en courant continu, soit à une deuxième zone de dispersion, soit à une superposition des deux effets.

C'est grâce à une extension du diagramme de Cole et Cole* que nous avons réussi à séparer ces différents phénomènes et à donner pour chacun les grandeurs caractéristiques définies précédemment : ε_0, ε_∞, f_c, α, σ.

1. - Extension du diagramme de Cole et Cole.

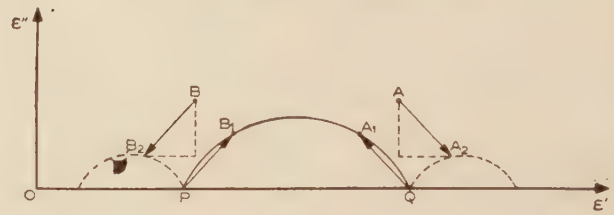

Fig. 10

a) *Cas où il n'existe pas de conductivité en courant continu :*

Sur l'arc de cercle PQ se placent un certain nombre de points expérimentaux appartenant à un domaine de dispersion que nous appellerons dispersion 1, c'est-à-dire à une zone de fréquences où la dispersion 1 seule est sensible. Supposons qu'il existe un domaine de dispersion 2 aux fréquences inférieures (cas du point A) ou aux fréquences supérieures (cas du point B). Nous traiterons simultanément ces deux cas.

Soit f une fréquence où interviennent à la fois les dispersions 1 et 2. *Nous admettrons que les phénomènes sont additifs aussi bien pour* ε' *que pour* ε''. Soient A (ou B) le point expérimental de coordonnées ε' et ε'' correspondant à la fréquence f; A_1 (ou B_1) le point de coordonnées ε'_1, ε''_1 calculées pour la même fréquence f, en tenant compte seulement de la dispersion 1; A_2 (ou B_2) le point inconnu de coordonnées ε'_x, ε''_x que l'on obtiendrait pour la fréquence f si la dispersion 2 existait seule.

Expérimentalement, nous avons mesuré A pour la fréquence f_A (ou B, fréquence f_B). D'autre part, nous connaissons (par les mesures à d'autres fréquences) l'arc de cercle PQ et nous pouvons aisément calculer, à l'aide des formules de Cole et Cole (12), les coordonnées des points A_1 (ou B_1).

Comme la zone de dispersion 1 se termine dans le diagramme aux points P et Q, on peut considérer les vecteurs $\overrightarrow{QA_1}$ (ou $\overrightarrow{PB_1}$) comme représentant à la fréquence f_A (ou f_B) la contribution de la dispersion 1.

D'après notre hypothèse d'additivité, il suffira de porter, à partir des points expérimentaux A (ou B), des vecteurs $\overrightarrow{AA_2}$ (ou $\overrightarrow{BB_2}$) égaux et opposés à $\overrightarrow{QA_1}$ (ou $\overrightarrow{PB_1}$) pour supprimer aux fréquences f_A (ou f_B) toute contribution de la dispersion 1. Les points A_2 (ou B_2) représenteront donc les contributions de la dispersion 2 et leurs coordonnées seront ε'_x et ε''_x.

Comme $\varepsilon'_P = \varepsilon_\infty$, $\varepsilon''_P = o$, $\varepsilon'_Q = \varepsilon_0$, $\varepsilon''_Q = o$, on a évidemment :

pour A_2 : $\overrightarrow{OA_2}$ $\begin{cases} \varepsilon'_x = \varepsilon_0 + (\varepsilon' - \varepsilon'_1) \\ \varepsilon''_x = \varepsilon'' - \varepsilon''_1 \end{cases}$

De même pour B_2 :

$\overrightarrow{OB_2}$ $\begin{cases} \varepsilon'_x = \varepsilon_\infty + (\varepsilon' - \varepsilon'_1) \\ \varepsilon''_x = \varepsilon'' - \varepsilon''_1 \end{cases}$

(*) Ce qui suit résulte de discussions avec le Dr Powles.

Pour A_2, ε'_x est plus grand que ε_0 car ε' est plus grand que ε'_1.

Pour B_2, ε'_x est plus petit que ε_∞ car ε' est plus petit que ε'_1.

Sur les figures 11, 13 et 14, nous avons représenté en traits plus fins les cercles correspondant aux points A_2 (ou B_2).

b) *Cas où il existe une conductivité en courant continu :*

On ne pourra avoir ce cas que pour les points tels que A. L'existence de σ ne doit pas modifier la valeur de ε', mais seulement celle de ε'', en introduisant un terme ε''_σ inversement proportionnel à la fréquence.

Dans ce cas, on commence par supprimer la contribution de la dispersion 1 comme dans le cas *a*; le point A_2 obtenu a pour coordonnées ε'_x et $\varepsilon''_x + \varepsilon''_\sigma$.

Il y a alors deux possibilités : ou bien on a pu réussir à déterminer indépendamment σ : on peut alors calculer ε''_σ et l'on obtient un point A'_2 correspondant seulement à la dispersion 2; ou bien on n'a pas pu déterminer σ, ou la valeur obtenue est manifestement trop faible; on essaie alors d'adapter un arc de cercle tel que les ε''_σ que l'on en peut déduire varient proportionnellement à $1/f$. La détermination comporte évidemment une part d'incertitude.

Remarque.

Dans l'analyse précédente, nous avons expliqué l'écart des points expérimentaux à l'arc de cercle théorique par la superposition de deux domaines de dispersion. Les deux domaines peuvent présenter une distribution de temps de relaxation autour de leur temps le plus probable : τ_1 et τ_2 respectivement.

Dans leur étude de la glycérine, Cole et Davidson (13) ont une interprétation différente. Ils considèrent un seul domaine de dispersion dont la partie aux grandes longueurs d'onde correspondrait à un temps de relaxation unique et la partie à longueurs d'onde plus courtes à des temps de relaxation variant d'une manière continue et tous inférieurs au temps de relaxation de la première partie.

Nous comprenons mal la considération d'un seul domaine, donc d'un seul processus, dans lequel les unités orientables interviendraient de manière différente selon la fréquence, et nous préférons envisager deux processus, d'autant plus que, dans le cas de l'étude comparée du caoutchouc pure gomme et chargé, l'introduction d'un second domaine se superposant au premier est nettement manifestée.

2. - Grandeurs caractéristiques des différents domaines de dispersion.

Sur la figure 11, nous avons représenté les diagrammes de Cole et Cole pour le Perbunan 1 chargé de noir SRF à 0 %, 20 %, 35 %, 50 % à la température ambiante (21° C environ) et, pour le dernier échantillon (50 %), à 40° C.

La courbe du Perbunan 1 pure gomme montre clairement qu'il n'existe pour ce caoutchouc qu'une bande de dispersion dipolaire et une conductivité en courant continu*. Pour le Perbunan 1 chargé de 35 % et 50 % de noir, il existe nettement une deuxième zone de dispersion en basse fréquence, que nous avons analysée par la méthode indiquée ci-dessus; nous avons représenté les arcs de cercle correspondant à la deuxième zone de dispersion; les traits sur ces cercles indiquent les points déduits des points expérimentaux. A 40° C, le Perbunan chargé à 50 % (courbe en traits coupés), possède évidemment encore une deuxième zone de dispersion en basse fréquence, mais la détermination de celle-ci est très difficile car la conductivité en courant continu est élevée, et l'arc de cercle de dispersion dipolaire moins bien connu qu'à 21°; aussi n'avons-nous pas représenté cette seconde zone de dispersion. Quant au Perbunan chargé à

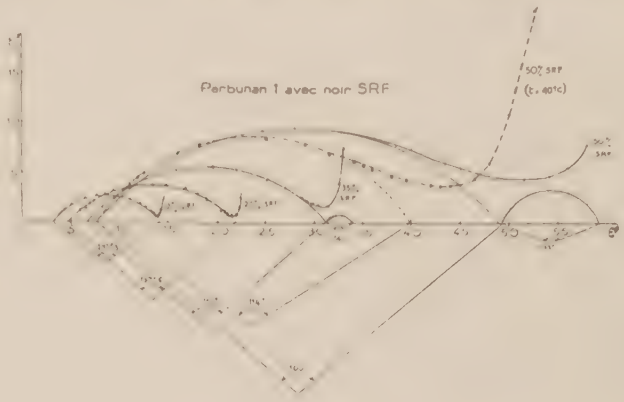

Fig. 11

20 %, l'existence d'une deuxième zone de dispersion est incertaine. Elle a, en tous cas, une amplitude très faible.

La figure 12 représente les diagrammes de Cole et Cole du Perbunan 2 chargé de noir Thermax aux concentrations de 0 %, 20 %, 35 %, 50 %, à la température ambiante, et à 40° pour l'échantillon à 50 %.

La courbe du Perbunan 2 pure gomme montre qu'il existe pour ce caoutchouc une faible conductivité en courant continu et deux domaines de dispersion dipolaire, un domaine

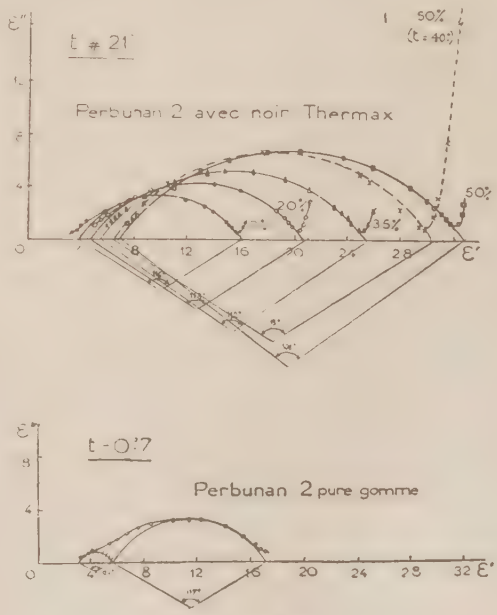

Fig. 12 et 13

de dispersion à plus haute fréquence s'amorçant à la fin de la zone d'étude. Les caractéristiques sont les mêmes pour le Perbunan 2 contenant diverses proportions de noir Thermax. On peut affirmer ici, et cette constatation est intéressante, que l'introduction du noir n'entraîne pas l'apparition d'un domaine de dispersion de basse fréquence : en effet, les points expérimentaux s'écartent de l'arc de cercle en basse

(*) On voit en effet que les points expérimentaux s'écartent de l'arc de cercle pour engendrer une courbe, qui reste au-dessus de celui-ci.

fréquence, en raison de la conductivité, mais leurs ε′ n'excèdent pas ou de très peu la valeur maximum de ε′ sur l'arc de cercle.

Pour préciser l'étude de la zone de dispersion à plus haute fréquence du Perbunan 2 pure gomme, nous avons fait une série de mesures sur ce caoutchouc à 0°7; l'abaissement de la température entraîne le déplacement de toutes les zones de dispersion vers les basses fréquences, ce qui rend leur étude plus facile. La figure 13 met nettement en évidence la deuxième zone de dispersion et permet de calculer son cercle représentatif.

Sur la figure 14 sont représentés les diagrammes de Cole et Cole du Perbunan 2 chargé de noir Channel à 0 %, 20 %, 35 % et 50 % à la température ambiante, et, en traits coupés, celui de l'échantillon à 50 %, à 0°7. Quelle que soit la concentration de la charge, une deuxième zone de dispersion en basse fréquence très nette, et d'amplitude énorme pour la concentration de 50 %, vient s'ajouter aux phénomènes observés sur le Perbunan 2 pure gomme. La conductivité de l'échantillon augmente rapidement avec la concentration. Pour le Perbunan 2 chargé de 50 % de noir Channel, à 0°7, les trois zones de dispersion, basse, moyenne et haute fréquence, sont tellement confondues qu'il devient impossible de les distinguer.

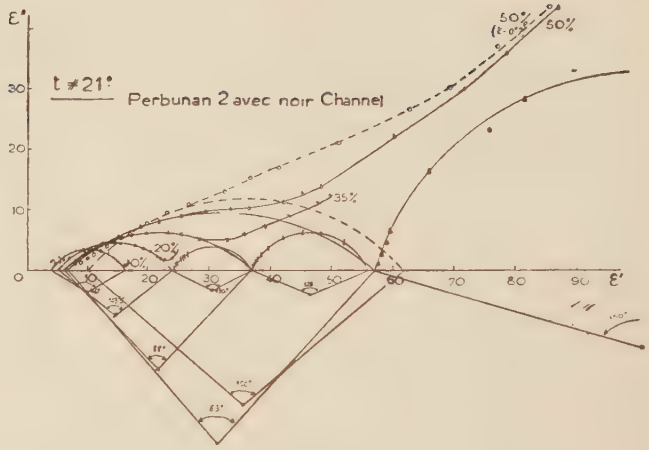

Fig. 14

TABLEAU I

Gomme	Charge	Zones de dispersion	t° C	f_c Kc/s	α °	$\sigma_c \times 10^{10}$ mho-cm⁻¹	$\sigma_m \times 10^{10}$ mho-cm⁻¹	ε_0	ε_∞	ε''_{max}	D % max	$f(D_{max})$ Mc/s	ΔF≠ Kcal/mol	ΔE≠ Kcal/mol	ΔS≠ u.e
PERBUNAN 1	0 %	MF	20-20,5	570	107,3	1,1		14,4	3,1	2,9	37,6	2	8,40		
	20 % SRF	MF	19,5-21	570	107,5	1,1	0,3	22	4,75	4,4	39,2	2	8,40		
	35 % SRF	MF BF	18,5-20	500 0,27	110 126	3,1	0,35	31 33,8	6,70 31	6,25 0,9	38,2	2	8,45		
	50 % SRF	MF BF	21 (th)	325 0,45	100 133	2,6	0,29	49,3 59,3	7,6 49,3	9,6 3,3	40,8	1,5	8,73	20,7	40,8
		MF BF	40 (th)	2.450	114		2,3	39,8	7,6	8,8	43,5	8	8,10		
PERBUNAN 2	0 %	MF HF	21,6 (th)	260	116	0,53	0,43	16,15	3,9	3,4	38,8	0,8	8,90	27,6	63,4
		MF HF	0,7 (th)	7,1 600	117 124	0,28		17,2 5,7	5,7 3,2	3,25 0,85	33,6	0,03	10.2		
	20 % THERMAX	MF HF	22-22,9	330	113	1,36	0,25	20,45	4,8	4,25	39,2	1	8.80		
	35 % THERMAX	MF HF	21,2-21,8	300	112	1,15	0,17	25,45	5,5	5.2	39,1	1	8,80		
	50 % THERMAX	MF HF	21 (th)	240	108	1,24	0,23	32,8	7,0	6,5	38,6	0,8	8,90	19,8	37,1
		MF	40 (th)	1.650	115	7,5	1,55	30,6	6,55	6,6			8,30		
	20 % CHANNEL	MF BF HF	21,8-22,5	300 q.q. °/s	103,5 130	0,47	0,47	23,8 36,8	5.05 23,8	4,5 4,15	37,5	1	8,80		
	35 % CHANNEL	MF BF HF	21,5 (th)	128 0,3	88 128	3,16	0,43	37,25 56,05	5,9 37,25	6,35 6.0	37,5	1	9,3		
	50 % CHANNEL	MF BF HF	21 (th)	63 ≠ 0,150	83 ≠ 150		9,15	57,2 137	6,6 57,2	9,55 3,2	40,5	0,8	9,7		
		MF BF HF	0,7 (th)	≠ 8	≠ 100		7,4	62	≠10	12					

Nous avons résumé dans le tableau I toutes les données que l'examen de ces diagrammes a pu nous fournir. Les notations employées sont celles déjà précisées. On trouvera, en outre, deux valeurs de σ : σ_c valeur déduite des diagrammes, σ_m valeur mesurée expérimentalement. Nous indiquons le nombre de domaines de dispersion observés et les désignons par BF, MF ou HF, selon la succession de leurs positions sur l'échelle des fréquences. La précision est beaucoup plus faible pour les dispersions BF et HF. Enfin, dans la colonne des températures, nous indiquons par (th) les mesures effectuées en thermostat.

Quand cela était possible, nous avons effectué le calcul des grandeurs énergétiques par les relations de Kauzmann (14). Soient $\Delta F^{\neq}$, $\Delta E^{\neq}$, et $\Delta S^{\neq}$ respectivement les énergie libre, énergie et entropie d'activation. Soit τ le temps de relaxation de la molécule relié à la fréquence critique f_c par la relation

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi f_c,$$

si l'on admet le champ interne d'Onsager.

Il est possible de calculer $\Delta F^{\neq}$ par la formule d'Eyring : $\frac{1}{\tau} = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta F^{\neq}/RT)$, dans laquelle k est la constante de Boltzmann, h celle de Planck, R celle des gaz parfaits, T la température absolue.

La formule d'Arrhénius : $f_c = A \exp(-\Delta E^{\neq}/RT)$, où A est une constante, montre que, par l'étude de la variation de la fréquence critique avec la température, on peut déterminer $\Delta E^{\neq}$.

On peut alors calculer $\Delta S^{\neq}$ d'après la relation :

$$\Delta F^{\neq} = \Delta E^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$$

3. - Caractéristiques diélectriques de la gomme non chargée.

a) *Influence de la concentration en groupement dipolaire.*

Nous avons étudié deux sortes de Buna NM et nous avons eu connaissance des résultats obtenus au laboratoire par Mme Reinisch sur un autre Buna NM : le Perbunan 35, dont le pourcentage en nitrile acrylique, groupement dipolaire, est de 40 %. Les pourcentages de nos échantillons de Perbunan étaient de 29 % pour le Perbunan 1 et de 33 % pour le Perbunan 2.

Les caractéristiques du Perbunan 35 sont les suivantes. Il présente deux zones de dispersion, l'une à moyenne fréquence, l'autre à fréquence plus élevée; cette dernière s'amorce seulement dans notre domaine de mesure. Il a, en outre, une faible conductivité en courant continu. Voici les grandeurs caractéristiques de la zone de dispersion MF à 24° :

$\varepsilon_0 = 19{,}25 \quad \varepsilon_\infty = 4{,}42 \quad \varepsilon''_{max} = 3{,}63 \quad f_c = 48$ Kc/s $\quad \alpha = 103°$

En comparant ces caractéristiques à celles des Perbunans 1 et 2, on voit que, plus la concentration en groupement dipolaire est forte, plus ε_0, ε_∞, ε''_{max} sont élevés, et plus la fréquence critique est déplacée vers les grandes longueurs d'onde. Ce déplacement existe certainement aussi pour la zone de dispersion à fréquence plus élevée, car celle-ci est très visible dans notre domaine de mesure pour le Perbunan 35; on la décèle assez bien pour le Perbunan 2, mais non pour le Perbunan 1.

b) *Influence de la température.*

La fréquence critique diminue rapidement quand la température s'abaisse. ε_0 et ε_∞ sont relativement peu modifiés par la température, mais tous deux de manière analogue, ce qui fait penser que le deuxième domaine de dispersion a même origine que le premier (rotation dipolaire). La distribution des temps de relaxation ne semble pas modifiée lorsqu'on passe de 21° à 0° C.

4. - Influence du noir sur les propriétés diélectriques du caoutchouc.

a) *Modifications indépendantes de la nature du noir.*

Elles sont assez nombreuses :

α) Les valeurs de ε' et ε'' sont toujours fortement augmentées, d'autant plus que la concentration en noir est plus grande et que la dimension de la particule est plus faible. Le noir agirait donc comme un élément dipolaire participant aux mouvements des dipôles, ce qui est plausible, les particules portant en surface des groupements polaires.

β) La fréquence critique est toujours diminuée, d'autant plus, pour un noir donné, que la concentration en est plus élevée (à 20 % l'effet est presque négligeable). Pour une concentration donnée, la diminution de la fréquence critique est plus prononcée lorsque le noir est plus fin. Ces effets peuvent s'expliquer par le fait que le noir introduit augmente les interactions entre le milieu et les dipôles, interactions superficielles d'autant plus importantes que la surface de contact noir-caoutchouc est plus grande, c'est-à-dire que le noir est plus fin.

γ) La distribution des temps de relaxation devient toujours d'autant plus étendue que la concentration en noir est plus élevée et que le noir est plus fin. Ceci semble indiquer que la présence de noir augmente la diversité des centres susceptibles de s'orienter.

δ) Par contre, la valeur maximum de la tangente de l'angle de pertes n'est pratiquement pas changée, quelles que soient la nature et la concentration du noir. Il en est de même de la fréquence à laquelle elle se place. Il est curieux de constater que cette quasi-constance persiste même dans les cas où, comme pour le noir Channel à forte concentration, la courbe diélectrique est complètement déformée par rapport à celle du pure gomme. Ce fait semble indiquer que le temps moyen nécessaire à l'orientation des unités mobiles du caoutchouc n'est pas modifié par la présence du noir.

ε) La conductivité en courant continu subit des variations assez irrégulières : à la concentration de 20 %, il n'y a presque aucun changement; c'est surtout à 50 % que l'effet du noir se fait sentir. Cet effet, très important pour le noir Channel, va en décroissant du SRF au Thermax. A l'état massique cependant, et d'après les renseignements que nous avons pu obtenir, le SRF serait plus conducteur que le Channel, lui-même plus conducteur que le Thermax. On voit que, dans l'échantillon de caoutchouc, l'ordre SRF, Channel est inversé. D'autre part, le noir Channel est plus susceptible de former des chaînes que le SRF. Cette formation de chaînes ne peut se faire qu'à des concentrations supérieures à 10 % en volume, soit sensiblement 20 % en poids, d'après Guth (11). Or, les échantillons chargés de noir Channel ne présentent d'augmentation importante de conductivité qu'à des concentrations de 35 % au moins. En outre, quel que soit l'échantillon chargé, nous avons vu que sa conductivité augmente plus rapidement entre 20° et 40° C qu'entre 0° et 20° C.

Tous ces faits suggèrent que l'augmentation de conductivité est due plutôt à la facilité de formation de chaînes de particules qu'à la conductivité propre du noir à l'état massique.

b) *Modifications caractéristiques du noir.*

α) Le noir Thermax n'introduit pas de domaine de dispersion supplémentaire en basse fréquence, alors que le SRF et le Channel introduisent une dispersion BF dont la fréquence critique se situe entre quelques dizaines et quelques centaines de cycles/s.

Cette zone de dispersion à basse fréquence n'apparaissant que sur les échantillons chargés, c'est-à-dire hétérogènes, paraît être due au phénomène de Maxwell-Wagner. Il est curieux de constater alors qu'elle n'apparaît pas avec le noir Thermax qui, cependant, se disperse bien en général dans la gomme. La différence fondamentale entre le noir Thermax et les deux autres noirs réside dans la valeur élevée de son diamètre de particule : 250 mμ au lieu de 27 à 48 mμ; il se pourrait donc, d'après un calcul rapide des dimensions des mailles dans le réseau de la gomme, que ce grand diamètre lui rende difficile la pénétration véritable du réseau, où il serait plutôt placé entre les différentes chaînes que dans les mailles elles-mêmes. Remarquons toutefois que si l'amplitude de la dispersion à basse fréquence augmente considérablement lorsque la taille des particules diminue, la fréquence critique, bien que grossièrement déterminée, ne semble pas y être très sensible.

β) L'effet de la température est différent selon les noirs. Quelques caractères cependant restent communs. Lorsque la température s'abaisse, on observe toujours une diminution de la fréquence critique et une extension de la distribution des temps de relaxation.

Par contre, la variation avec la température de la constante statique ε_0, pour la dispersion en moyenne fréquence, est très différente selon les noirs :

pour le SRF	ε_0 passe de	49,3 à 21°	à 39,8 à 40°,	
pour le Channel	—	62 à 0°7	à 57,2 à 21°,	
pour le Thermax	—	32,8 à 21°	à 30,6 à 40°.	

La variation semble moins forte pour le Channel que pour le SRF, mais les déterminations à 0°7 pour le Channel étant très grossières, cette différence n'a pas grande signification. Il reste très net cependant que, pour le SRF, la variation de ε_0 est de 17,6 %, alors qu'elle n'est que de 6,9 % pour le Thermax, valeur analogue à celle du Perbunan pure gomme, 6,3 %.

La faiblesse de la variation de la constante statique en fonction de la température, que l'on observe en général chez les polymères, est due à la compensation de deux effets inverses : lorsque la température s'élève, la diminution de la densité et l'augmentation de l'énergie cinétique tendent à diminuer ε_0, tandis que le relâchement du réseau tend à augmenter ε_0, en facilitant le déplacement des dipôles.

Pour ces échantillons qui ont le même caoutchouc de base, il est probable que les deux premiers effets sont d'importance analogue; la raison de la variation anormale de ε_0 doit donc, probablement, être cherchée plutôt dans une plus grande difficulté de relâchement du réseau pour le Perbunan chargé de SRF.

Dans les considérations précédentes, nous avons essayé de dégager l'effet du noir sur les propriétés diélectriques de la gomme. Il est difficile d'en tirer des conclusions certaines sur la nature de la liaison gomme-noir. Il semble cependant prouvé que, s'il ne se forme sans doute pas de véritable combinaison chimique entre le noir et la gomme, il existe entre particules de noir et molécules de gomme une liaison qui les unit dans leur mouvement dans un champ électrique extérieur, liaison qui doit être beaucoup plus forte que ne le comporterait un simple mélange physique.

5. - Calcul des polarisations et du moment dipolaire.

Ce calcul présentait de sérieuses difficultés quant au choix des formules applicables à un corps aussi complexe qu'un caoutchouc pure gomme ou chargé. En raison de la dilution assez grande du groupement dipolaire dans les caoutchoucs étudiés, nous avons pensé qu'il valait mieux se servir du champ interne de Lorentz que de celui d'Onsager. Aussi toutes les valeurs de polarisation données pour le pure gomme ou les mélanges chargés sont-elles calculées selon la formule de Debye. Nous pensons du reste que le choix de la formule a relativement peu d'importance, car nous voulons surtout comparer les divers échantillons entre eux.

Pour le mélange pure gomme, nous avons donc appliqué la formule de Debye, sous la forme suivante :

$$p_{og} = p_{\infty g} + \frac{4\pi N}{9kT} \frac{d_g}{M_g} \mu^2$$

en posant :

$$p_{og} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 - 2}$$

d_g est la densité de la gomme, μ le moment dipolaire de l'unité de base de la gomme, M_g la masse de l'unité de base, N le nombre d'Avogadro, k la constante de Boltzmann, T la température absolue, $p_{\infty g}$ le terme indépendant de la température dans p_{og}.

ε_0 sera toujours pris, pour le pure gomme ou les mélanges chargés, comme la valeur de la constante statique correspondant à la dispersion de moyenne fréquence. Nous éliminons toujours ainsi le domaine de dispersion à basse fréquence, quand il existe, car il correspond presque sûrement à un processus dû à la discontinuité du milieu et non à l'orientation dipolaire, probablement à un effet Maxwell-Wagner.

Ce calcul suppose donc la connaissance de d_g, M_g, $p_{\infty g}$.

a) *Détermination de* d_g.

Nous avons mesuré directement au picnomètre la densité des échantillons; nous avons obtenu ainsi la densité du caoutchouc lui-même, c'est-à-dire du mélange des différents agents de vulcanisation et des molécules de butadiène-nitrile acrylique.

Comme notre calcul est seulement approché, nous assimilerons la densité mesurée à celle de ces molécules seules. Nous avons trouvé :

$d_g = 1{,}021$ pour le Perbunan 1
$d_g = 1{,}062$ pour le Perbunan 2

b) *Détermination de* M_g.

Nous prenons comme unité de base la partie de la chaîne comprenant une molécule de nitrile acrylique.

L'unité de base du Perbunan 2 contient deux groupes butadiène de masse 54 et un groupe nitrile acrylique de masse 53, d'où :

$$M_g = 54 \times 2 + 53 = 161$$

Le Perbunan 1 contient plus de deux groupements butadiène pour un groupement nitrile acrylique. M_g a pour valeur 183.

c) *Détermination de* $p_{\infty g}$.

$p_{\infty g}$ se décompose en deux termes, p_e et p_a, polarisations électronique et atomique. Nous pouvons calculer p_e à partir des réfractions atomiques des éléments composants. Ce sont :

2,202 pour C; 1,100 pour H; 2,30 pour N; 0,283 pour une simple liaison C—C; 1,733 pour une double liaison C=C; 2,356 pour une triple liaison C≡C (nous adoptons la même valeur pour C≡N).

Les réfractions atomiques R_A des unités de base sont respectivement : 58,73 et 51,37.

$$R_A = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M_g}{d_g}$$

$$p_e = R_A \frac{d_g}{M_g}$$

La valeur de p_a n'est pas calculable, mais elle est, en général, environ 10 % de p_e.

Nous trouvons ainsi : $p_{\infty g} = 0{,}360$ pour le Perbunan 1,
$p_{\infty g} = 0{,}372$ pour le Perbunan 2.

Ce calcul n'est du reste qu'approximatif; il donne une valeur de l'ordre de 2,75 pour la constante diélectrique du caoutchouc aux fréquences infinies. Cette valeur est nettement plus petite que ε_∞ du domaine de dispersion à moyenne fréquence. Elle est même inférieure à la valeur 3,2 trouvée comme ε_∞ de la dispersion à haute fréquence dans le Perbunan 2 à 0°7.

d) *Calcul de* μ.

Perbunan 1 : $p_{oE} = 0{,}817$ $p_{\infty E} = 0{,}360$ d'où $\mu = 1{,}98$ D
Perbunan 2 : $p_{oE} = 0{,}834$ $p_{\infty E} = 0{,}372$ d'où $\mu = 1{,}83$ D

Le moment dipolaire est légèrement plus élevé pour le Perbunan 1, pour lequel la concentration en groupement dipolaire, et donc l'interaction entre les dipôles, est plus faible.

Le moment dipolaire du nitrile acrylique à l'état de monomère (15) est 3,88 D. On obtient ici une valeur nettement inférieure. Mais nous avons appliqué la formule de Lorentz qui suppose que les dipôles tournent librement. Or, cette rotation libre ne peut s'effectuer dans les caoutchoucs où les dipôles font partie de longues chaînes. On peut, soit faire intervenir un « champ moléculaire » ou « champ cristallin » (16), soit une formule de Fuoss et Kirkwood (17) :

$$\mu = \frac{\sqrt{3}}{2}\mu_o$$

μ, moment moyen observé.
μ_o, moment dans l'espace libre.

Mais cette dernière formule donnerait 3,36 D, valeur encore très nettement supérieure à celle observée.

e) *Polarisation des caoutchoucs chargés.*

Pour chaque échantillon, nous avons calculé :

$$p_{om} = \frac{\varepsilon_o - 1}{\varepsilon_o + 2}$$

Nous avons essayé d'en déduire la polarisabilité du noir, α_2 et sa constante diélectrique, ε_2. Dans l'incertitude où l'on se trouve actuellement sur la nature des liaisons entre le caoutchouc et le noir, il est extrêmement difficile de savoir comment évaluer les grandeurs caractéristiques de l'ensemble caoutchouc-noir, en fonction de celles de ses constituants. De nombreuses formules empiriques ou théoriques ont été établies pour le calcul de la constante diélectrique d'un ensemble : milieu continu - particules, en fonction de celles de ses constituants (18). Si l'on utilise ces différentes formules, on constate que, selon les cas, on obtient pour la constante diélectrique des particules de noir des valeurs très élevées, infinies ou même négatives. C'est le cas lorsqu'on se sert de la théorie de Lorentz-Lorenz (19) qui conduit à une formule d'additivité qu'a utilisée Debye pour les solutions diluées (20) :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = (1 - c_v)\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} + c_v\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}$$

$\varepsilon, \varepsilon_1, \varepsilon_2$, sont les constantes diélectriques du mélange, du milieu continu et de la particule, c_v la concentration en volume des particules. Cette formule, appliquée au cas des caoutchoucs chargés, nous a donné des constantes diélectriques négatives, mais, comme il est difficile de définir exactement ce qu'est la constante diélectrique d'un noir, nous avons substitué à la notion de constante diélectrique celle de polarisabilité électronique α_2 et nous avons remplacé dans la formule précédente $\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}$ par $\frac{4\pi N}{3}\alpha_2\frac{d_N}{M_N}$

Les deux expressions ci-dessus sont équivalentes d'après Debye, si l'on admet que le noir n'intervient dans les phénomènes diélectriques que par sa polarisabilité électronique α_2, ce qui semble plausible.

d_N est la densité du noir dans la gomme, M_N la masse moléculaire du carbone, soit 12.

La formule de Lorentz-Lorenz prend alors la forme :

$$p_{om} = (1 - c_v)\ p_{oE} + c_v\ \frac{4\pi N}{3}\ \frac{d_N}{M_N}\ \alpha_2,$$

avec la notation p_o définie plus haut.

Elle permet de calculer α_2, si l'on connaît d_N et c_v.

Pour déterminer d_N et c_v nous avons mesuré la densité d_m de chaque échantillon chargé, comme nous l'avons fait pour le caoutchouc pure gomme; nous avons alors calculé c_v, puis d_N, en supposant que le mélange caoutchouc-noir se faisait sans contraction. Cette hypothèse n'est certainement qu'approximativement exacte; il est intéressant de constater que, pour les différents noirs, nous obtenons pour la densité la même valeur dans les échantillons chargés à 35 % et 50 %, et une valeur légèrement inférieure pour la charge de 20 %. Or, d'après les études de Guth (11), il est probable qu'à 20 % les particules sont dispersées, alors qu'elles forment des chaînes à 35 % et 50 %.

Nous avons fait un autre essai pour calculer la constante diélectrique du noir en utilisant la formule de Lichtenecker (21) : $\varepsilon = \varepsilon_1^{(1-c_v)} \times \varepsilon_2^{c_v}$ où les notations sont les mêmes que plus haut. Cette formule est choisie de manière à satisfaire des considérations dont certaines nous semblent assez arbitraires. Dans ce cas, nous avons évidemment toujours obtenu pour ε_2 des valeurs positives, mais, pour un même noir, elles augmentent notablement quand la concentration augmente.

Le tableau II donne l'ensemble des différents résultats.

TABLEAU II

	Concentration %	d_m g/cm³	d_N g/cm³	c_v	p_{om}	α_2 x 10^{24} cm³	ε_2
Perbunan 1	20	1,09	1,75	0,096	0,875	3,84	1200
+ noir S R F	35	1,155	1,94	0,144	0,909	3,55	2900
	50	1,20	1,97	0,191	0,941	3,51	9100
Perbunan 2	20	1,12	1,63	0,106	0,866	3,30	150
+ noir	35	1,18	1,805	0,158	0,890	3,10	280
Thermax	50	1,22	1,81	0,211	0,913	3,15	460
Perbunan 2	20	1,13	1,74	0,100	0,883	3,61	780
+ noir	35	1,16	1,63	0,172	0,923	3,92	2100
Channel	50	1,20	1,68	0,224	0,949	3,79	4500

La réfraction atomique d'un atome de carbone étant 2,202, sa polarisabilité α est $0{,}95 \times 10^{-24}$. Pour les différents noirs, nous trouvons trois à quatre fois plus. L'ordre de grandeur semble néanmoins correct, car le calcul que nous avons fait est approché et, d'autre part, les particules de noir portent en surface différents groupements polaires, qui peuvent augmenter la polarisabilité.

Les valeurs des constantes diélectriques obtenues sont toujours très élevées; nous constatons qu'aussi bien en ε_2 qu'en α_2, le noir Thermax se distingue des deux autres noirs par des valeurs nettement plus faibles; il est en même temps beaucoup moins conducteur.

6. - Relation de Rayleigh.

Nous avons essayé d'appliquer la relation de Rayleigh au cas de nos échantillons. Celle-ci concerne un système composé de sphères de constante diélectrique ε' disposées régulièrement dans un cube et entourées d'un support de constante diélectrique ε. Il est possible de simplifier considérablement cette formule, d'une part en considérant la constante diélectrique du noir comme infinie par rapport à celle de la gomme, et, d'autre part, en négligeant dans le calcul

les puissances élevées de c, en raison de la faible valeur de c, concentration en volume des particules. La relation prend alors la forme très simple :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon} = 1 + \frac{3\,c}{1 - c}$$

où ε^* est la constante diélectrique de la gomme chargée. D'après cette formule, ε_r est indépendant de la fréquence et de la nature des constituants. Il est possible de calculer ε_r en connaissant seulement c.

Les valeurs théoriques de ε_r sont ainsi 1,30, 1,50 et 1,68 pour les concentrations en poids de 20 %, 35 % et 50 % respectivement. Nous avons calculé ε_r à toutes les fréquences de mesure pour les différents échantillons.

Il est évident, d'après la forme même de la relation de Rayleigh, que, si celle-ci s'applique, les courbes correspondant aux différents échantillons ont des ordonnées proportionnelles pour une même fréquence.

Ceci ne pourra donc se vérifier que s'il n'y a pas apparition de phénomènes nouveaux lorsqu'on passe de l'échantillon non chargé à un échantillon chargé; c'est bien ce que l'expérience vérifie.

Pour le Perbunan chargé de noir Thermax, le rapport ε_r est très sensiblement constant dans toute la zone de mesure et sa valeur est très proche de la valeur théorique; elle devient supérieure à cette dernière lorsque la concentration de noir augmente : pour 50 % on trouve, en effet, une moyenne de 2 (au lieu de 1,68). Pour le Perbunan chargé de noir SRF, le rapport ε_r est sensiblement constant autour de 1,50 pour la concentration de 20 %; il varie de 2,25 à 2 pour 35 % et de 3,75 à 2,75 pour 50 %. Pour ces deux derniers échantillons, nous avons, en effet, indiqué l'existence d'une deuxième zone de dispersion en basse fréquence. Pour le Perbunan chargé de noir Channel, on trouve évidemment une variation de ε_r avec la fréquence d'autant plus notable que la concentration est plus élevée. L'essentiel de cette variation se place, comme il fallait s'y attendre, dans la zone de basse fréquence.

⁂

Cette étude de quelques caoutchoucs, pure gomme ou chargés, dans un grand domaine de fréquences, nous a permis d'établir un certain nombre de faits expérimentaux et de relier en partie ceux-ci à la composition de la gomme et aux caractéristiques physiques des noirs; mais bien des points n'ont pu encore être éclaircis. Elle constitue, à notre connaissance, un des premiers essais d'analyse systématique des différents phénomènes diélectriques présentés par les caoutchoucs et met en lumière la nette influence du noir sur les propriétés diélectriques de la gomme.

Il nous semble que l'étude plus complète du domaine de dispersion de *basse fréquence* que l'on trouve pour certains noirs et non pour d'autres, est la plus apte à fournir des renseignements sur la liaison gomme-noir. On trouve là le puissant intérêt que pourrait présenter la mise en route d'un dispositif de mesure permettant l'étude à des fréquences de l'ordre de quelques cycles à quelques centièmes de cycles par seconde.

RÉFÉRENCES.

(1) R.F. Tuckett, *Trans. Farad. Soc. 40*, 448 (1944).

(2) H. Roelig et W. Heidemann, *Kunststoffe 38*, 125 (1948).

(3) W.A. Yäger, *Trans. Amer. Electrochem. Soc. 74*, 117 (1938).

(4) W.C. Carter, M. Magat, W.C. Schneider et C.P. Smyth, *J. Amer. Chem. Soc. 67*, 959 (1945).

(5) W.C. Carter, M. Magat, W.C. Schneider et C.P. Smyth, *Trans. Farad. Soc. 42 A*, 213 (1946).

(6) P. Girard et P. Abadie, *C.R. Acad. Sciences 218*, 667 (1944).

(7) L.V. Holroyd, B.A. Mrowca et E. Guth, *Phys. Rev. 71*, 488 (1947)

(8) D. Bulgin, *Rubber Chem. Techn. 19*, 667 (1946).

(9) A.H. Scott et A.T. McPherson, *Rubber Chem. Techn. 15*, 879 (1942).

(10) Anonyme, *Rubber Chem. Techn. 15*, 399 (1942).

(11) E. Guth, *J. Applied Phys. 16*, 20 (1945).

(12) R.H. Cole et K.S. Cole, *J. Chem. Phys. 9*, 341 (1941).

(13) R.H. Cole et D.W. Davidson, *J. Chem. Phys. 18*, 1417 (1950).

(14) W. Kauzmann, *Rev. Modern Phys. 14*, 12 (1942).

(15) I. Waltcher, *Monomers. Acrylonitrile*, p. 16, New-York (1949).

(16) E. Bauer, *Cahiers de Physique 20*, 1 et *21*, 21 (1944).

(17) R.M. Fuoss et J.G. Kirkwood, *J. Amer. Chem. Soc. 63*, 319 (1941).

(18) R. Guillien, *Ann. Phys. 16*, 206 (1941).

(19) H.A. Lorentz et L. Lorenz, *Wied. Ann. 9*, 641 (1880).

(20) P. Debye, *Polare Molekeln*, p. 46, Leipzig (1929).

(21) K. Lichtenecker, *Phys. Zeits. 19*, 374 (1948).

L'ÉMAN-PARIS — 19550 1051

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Isothermes d'adsorption et application à la mesure des aires.

Vu et approuvé :

Paris, le 20 janvier 1952.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET.

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
Quai des Grands-Augustins, 55

144418-53

Dépôt légal, Imprimeur, 1953, n° 893.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
144418 Quai des Grands-Augustins, 55.